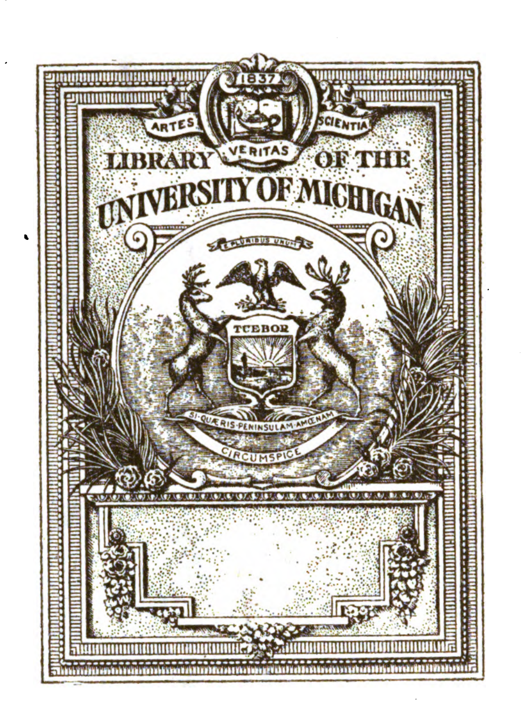
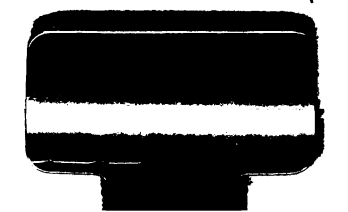

TN
665
.B423


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI·QUÆRIS·PENINSULAM·AMŒNAM
CIRCUMSPICE

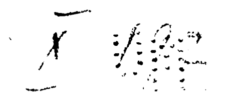




Hans Goldschmidt.

BEITRÄGE
ZUR
METALLURGIE

U. ANDERE ARBEITEN AUF CHEMISCHEM GEBIET.



FESTGABE ZUM 60. GEBURTSTAG FÜR
PROFESSOR DR. DR. ING. E. H.

HANS GOLDSCHMIDT

HERAUSGEGEBEN VON
OSCAR NEUSS
LEITER DES WISSENSCHAFTLICHEN LABORATORIUMS PROF. DR. GOLDSCHMIDT

MIT ELF ABBILDUNGEN UND EINEM PORTRÄT
VON PROFESSOR DR. GOLDSCHMIDT



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1921

Buchdruckerei Paul Lenz, Berlin NO. 18, Gr. Frankfurterstr. 118.

Professor Dr. Dr. Jng. e. h. Hans Goldschmidt feiert am 18. Januar 1921 seinen sechzigsten Geburtstag.

Fruchtbringend und zahlreich sind die Arbeiten, mit denen Goldschmidt die Fachwelt beschenkte. Fundamentale Versuche, die er durchführte, ermöglichten manche weitere wichtige Forschung. Ueberaus zahlreich auch sind die direkten oder indirekten Anregungen zu wissenschaftlichen Untersuchungen, die Goldschmidt gab. — Arbeiten, zumeist dieser Art füllen den Inhalt der nachstehenden Blätter, gewidmet von Freunden und Kollegen, die Wertschätzung und Dankbarkeit für den Jubilar zum heutigen Tage vereinte.

Charlottenburg, am 18. Januar 1921.

Der Herausgeber.

Inhalts-Verzeichnis.

Vorwort . . . . Seite 3

Bodenstein, M. Drei geschlossene elektrische Oefen für Vakuum oder Ueberdruck . . . . „ 5

Buchner, M. Ueber das Werden und den Wert wissenschaftlicher Vereine und Kongresse . . . . „ 16

Doerinckel, Fr. Ueber das Verhalten von Metallen gegenüber Beanspruchungen durch verschiedene Arbeitsleistungen . . . . „ 21

Elbs, K. Ueber Phentriazole . . . . „ 26

Erlenbach, A. Weißblechentzinnung, Chrom, Schienenschweissung „ 28

Foerster, F. und Grube, G. Zur Frage der Gewinnbarkeit des Titans auf aluminothermischem Wege . . . „ 32

Guertler, W. Anregungen zum systematischen Ausbau der Thermitprozesse . . . . „ 36

Keppeler, G. Ueber den Widerstand von Gläsern gegen den Angriff von Wasser . . . . „ 40

Matter, O. Brandbombe und Unterwasserdrachen . . . . . . „ 47

Neuß, O. Aspochin . . . . „ 50

Ostwald, Wilh. Das schwingende Chrom . . . . „ 53

Praetorius, P. Nachweis und angenäherte Bestimmungen kleiner Mengen von Aluminium in Gegenwart von Beryllium . . . . „ 55

Sabalitschka, Th. Zur Chemie und pharmazeutischen Verwendung von Drosera rotundifolia . . . . „ 64

Stavenhagen, A. Ueber die Herstellung von schwer darstellbaren selteneren Metallen und ihren Legierungen und Versuche zur Darstellung künstlicher Diamanten nach dem H. Goldschmidt-Verfahren . . . „ 69

Strauß, B. Die hochlegierten Chromnickelstahle als nichtrostende Stahle . . . . „ 71

Tammann, G. Die chemischen Eigenschaften der Legierungen . „ 75

Drei geschlossene elektrische Oefen für Vakuum oder Ueberdruck

von Max Bodenstein (Hannover).

Im Laufe einer größeren Untersuchung, die ich auf eine Anregung unseres verehrten Jubilars ausführte, ergab sich das Bedürfnis nach einem elektrischen Ofen, der bei beliebigen Unterdrucken und in beliebiger Atmosphäre zu arbeiten erlaubte. Obgleich solche Oefen mehrfach in der Literatur beschrieben sind, schien es mir doch zweckmäßiger, einen neuen zu konstruieren. Der hat sich sehr bewährt, und so möchte ich ihn im Folgenden beschreiben. Schon vor diesem Ofen aber hatten wir einen kleineren gebaut, der für einen eng begrenzten Zweck bestimmt war und sich ebenfalls ausgezeichnet bewährt hat; endlich wurde ungefähr gleichzeitig, auch wieder für einen Sonderzweck, ein dritter hergestellt, der ebenfalls sehr befriedigend arbeitete, und so möchte ich diese drei Formen den Fachgenossen zur etwaigen Benutzung vorlegen.

Der an zweiter Stelle erwähnte kleinere Ofen ist bereits einmal beschrieben worden in der Dissertation von Max Greef (gedruckt Bonn, Carl Georgi, 1912). Er diente dazu, kleine zylindrische Graphitbüchschen, die mit Kalk-Kohle-Mischung beschickt waren, bei definierten Drucken in einer Atmosphäre von reinem Kohlenoxyd auf definierte Temperaturen zu erhitzen und nach der Erhitzung plötzlich abzukühlen.

Seine Konstruktion ist in der Figur 1 dargestellt. Zwischen den dicken Kohlebacken B, B liegt das ziemlich dünnwandige Kohlenrohr R; ein starker Strom durchfließt es und bringt es auf sehr hohe Temperaturen. Das Ganze liegt in einem Mantel M, dessen zwei nach unten gerichtete Tuben T, T die Stromzuführungen enthalten, während die seitlichen Ansätze rechts und links zur Ein- und Ausführung der Substanzbüchschen, zur Temperaturmessung, zur Ab- und Zufuhr des Gases dienen.

Das ist im Einzelnen in folgender Weise angeordnet: Das Kohlerohr — von Gebrüder Siemens, Berlin-Lichtenberg — hat 22 mm lichten Durchmesser, 2,5 mm Wandstärke, 400 mm Länge. Es ist beiderseits leicht eingeschliffen in Kohlescheiben von 120 mm Durchmesser und 40 mm Dicke. In deren äußeren Zylindermantel sind je drei Rillen eingedreht und in diesen Rillen liegen je drei Kupferrohre von 7 mm äußerem Durchmesser. Ihre Enden sind durch kleine Messingbüchsen angeschlossen an stärkere Kupferrohre, die durch die Tuben nach außen führen. So kann ein Kühlwasserstrom durch diese Rohrsysteme geschickt werden, und die Stromzuführung — für

welche an den Außenrohren geeignete Klemmbacken angeschraubt sind — erfolgt bis zu den Kohlenbacken ohne jede Erwärmung.

Dieses Kohlerohr mit seinen Stromzuführungen liegt nun in einem Mantel von Schwarzblech von etwa 4 mm Stärke. Sein Querschnitt ist nicht zylindrisch, sondern U-förmig; die Stirnwände sind autogen eingeschweißt. Er liegt in der Zeichnung, die den betriebsfertigen Ofen darstellt, so, daß das U auf dem Kopf steht, der Deckel D also unten liegt; beim Aufbau des Ofens liegt er umgekehrt; in den jetzt oben offenen Mantel wird das Rohr mit den Stromzuführungen (diese nach oben zeigend) hineingesenkt, und nunmehr der flache Deckel aufgelegt. Dann wird dieser auf einem vorgesehenen flachen Rand weich verlötet, während die Stromzuführungen an den Enden der Tuben mit Stopfen und Vergußmasse (Siegellack und Marineleim) gedichtet werden. Nachdem die erreichte Dichtigkeit geprüft ist, wird der nun wieder umgekehrte Ofen in einen Zinkkasten gesenkt und die Tuben in zwei entsprechenden Tuben derselben verdichtet. Durch den Zinkkasten fließt ein Wasserstrom, der zunächst in zwei parallelen Armen 1, 2, 3, 4, 5 und 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 die Stromzuführungen sowie einige seitliche Kühlvorrichtungen durchflossen hat, dann in einer über dem Ofen befindlichen, in der Figur nicht gezeichneten Sammelflasche mit Ueberlauf eintritt und aus dieser durch ein mit vielen Löchern versehenes wagerechtes Rohr den Ofen berieselt. So werden auch die nur mit Weichlot verlöteten Teile des Ofens kalt und dicht gehalten.

Natürlich muß das Heizrohr dem Mantel gegenüber isoliert sein gegen Stromdurchgang und gegen übermäßige Wärmeabgabe. Für das erstere genügt eine allerdings einigermaßen sorgfältig auszuführende Ausfütterung des Mantels mit Asbestpappe von 4 mm Stärke — weil die zu verwendenden Spannungen bescheiden sind, nicht über 20 Volt. Aus dem gleichen Grunde kann als Wärmeisolation Kryptol verwendet werden. Das hat den unschätzbaren Vorteil, daß es relativ leicht trocken und gasfrei zu erhalten ist, im Gegensatz zu der sonst noch in Betracht kommenden Holzkohle — oxydische Pulver würden die Gefahr einer Reduktion durch das Heizrohr und einer Verbrennung des letzteren mit sich bringen. Natürlich leitet Kryptol elektrisch ein wenig, aber sein Widerstand ist so viel größer als der des Kohlerohrs, daß doch dies fast allein den Stromtransport auf sich nimmt. Auch in vielen ähnlichen Fällen haben wir Kryptol mit bestem Erfolg benutzt.

Beim Einbauen des Heizrohres ist darauf zu achten, daß nur die eine Backe in Asbest festgeklemmt werden darf; die andere muß gleiten können, um der thermischen Ausdehnung zu folgen. Doch ist das leicht zu erreichen. Auch der Kontakt von Kohlerohr und Kohlebacken hat nie irgendwelche Schwierigkeiten gemacht. Des weiteren ist beim Einbauen dafür zu sorgen, daß die Achse des Kohlerohrs mit der Achse der seitlich am Mantel angesetzten Rohre übereinstimmt — doch macht das natürlich auch gar keine Schwierigkeiten.

Diese Rohre sind nun zunächst zwei Eisenrohre vom gleichen lichten Durchmesser wie das Heizrohr und etwa 260 mm Länge, in die Stirnfläche des Mantels autogen eingeschweißt. Das in der Figur links gezeichnete ist zunächst auf 140 mm Länge umgeben von einem Mantel für Kühlwasser, dann folgt eine nach unten hängende weich angelötete Tasche von Messingblech A_I, — über ihren Zweck wird sogleich berichtet — dann ein kurzer Rohrstutzen zum Einleiten von Gas, endlich als Verschluß eine planparallele Scheibe von Quarzglas Q, anfangs — wie in der Zeichnung — auf einen Rand des Rohres einfach mit Marineleim aufgeklebt, später auf ein Schliffstück aufgeklebt, das leicht auf das entsprechend gedrehte Ende des Rohres aufgesetzt oder von ihm abgenommen werden kann, dies, um schnell und ohne Schwierigkeiten die Scheibe im Bedarfsfalle abputzen zu können. Die Scheibe dient natürlich dem Zwek, mit einem optischen Pyrometer in das Heizrohr zu schauen und die Temperatur der dort befindlichen Versuchsstücke zu messen.

Das sind, wie schon erwähnt, Graphitbüchschen, die mit Kalk und Kohle oder mit Karbid — gelegentlich auch mit anderem Material — gefüllt waren. Sie sind aus Stäben von Acheson-Graphit gedreht und ausgebohrt, haben 50 mm Länge, 12 mm inneren, 18 mm äußeren Durchmesser, auf der in der Figur linken Seite eine ganz stumpfe Spitze, auf der rechten einen mit einigen Gewindegängen eingedrehten Stopfen. Sie sind sehr leicht herstellbar und von sehr großer Haltbarkeit, wie ja überhaupt der künstliche Graphit ein Material von hervorragenden Eigenschaften darstellt.

Diese Büchschen liegen nun übereinander in einer zweiten Messingtasche A_{II}, welche das in der rechten Stirnfläche des Mantels angesetzte Eisenrohr trägt — nachdem hart an der Stirnfläche zunächst wieder ein Kühlmantel vorgesehen ist. Diese Messingtasche hat einen Querschnitt, der die Büchschen bequem aufnimmt. Der Höhe nach finden 12 in ihr Platz, darunter ein Eisenstück E von 35 mm Höhe. Die Büchschen und nach ihnen das Eisenstück werden von unten eingeführt, nachdem der leicht abnehmbare Boden der Tasche entfernt ist. Ist die Tasche gefüllt, so wird er mit Marineleim wieder eingedichtet, wozu seine Ränder über die Flächen der Tasche etwas übergreifen. Das Eisenstück kann mit einem Solenoid S_{II} von außen gehoben werden, bis das obere Büchschen in der Achse des Rohres liegt. Nun wird ein Graphitstab G, der in einer messingnen Verlängerung des Rohrs liegt und an seinem rechten Ende mit einem Stückchen Rundeisen verschraubt ist, mit einem weiteren in der Figur nicht gezeichneten Solenoid S_3 nach links geschoben: er drückt das Büchschen bis in die Mitte des Heizrohrs und wird danach gleich zurückgezogen. So ist ein Versuch eingeleitet, das kleine Büchschen nimmt schnell die Temperatur des Heizrohres an; sie wird von links mit dem Wanner-Pyrometer beobachtet und eine Weile aufrecht erhalten. Dann wird der

Graphitstab von neuem in Bewegung gesetzt, um das Büchschen zunächst in den linken Kühlraum zu befördern, dann nach einigen Minuten Abkühlung in die linke Messingtasche, deren Eisenkern, um es aufzufangen, vorher mit dem Solenoid S_I entsprechend gehoben wird. Ein neuer Versuch kann mit einem neuen Büchschen aus dem rechts befindlichen Vorrat angestellt werden.

Zur Einleitung des Gases dient ein Röhrchen C nächst dem linken Ende des Ganzen, zur Ableitung ein zweites F ganz rechts. Das eintretende Gas hat nun die Aufgabe, die aus den heißen Teilen stets sich entwickelnden Nebel aus dem Gesichtsfeld des Pyrometers zu verjagen. Das austretende passiert nach Bedarf einen Druckregler und geht dann unter Umständen in die Luftpumpe. An dem lang nach rechts ausladenden Messingrohr sind Marken angebracht, um die Stellung des Solenoids anzuzeigen, welches das Büchschen in die Ofenmitte, in die Kühlkammer und in die linke Messingtasche führt. Zur Heizung diente bei uns Gleichstrom von einer kleinen Dynamo mit Fremderregung, deren Spannung vom Platz des das Pyrometer Beobachtenden aus reguliert werden kann. Etwa 200 Ampere und etwa 13 Volt lieferten dabei 1800° C. Mit höherer Energie sind wir bis 2500° gegangen. Auf diese Weise konnte Herr Dipl.-Ing. Horn Temperaturen innerhalb 5° einstellen und bis eine Stunde lang konstant erhalten — mir selber war das nicht möglich, ich konnte die schwachen Helligkeitsunterschiede im Rot des Pyrometers nicht mit hinreichender Genauigkeit erkennen.

Damit ist wohl alles gesagt, was für die Beschreibung des Ofens nötig ist. Er wurde 1910 im Institut gebaut von dem damaligen Mechaniker Herrn Klingemann, und hat sich ganz außerordentlich gut bewährt, zunächst bei der Untersuchung, die Herr Dr. Ing. Greef über Kalziumkarbid anstellte und die er in seiner Dissertation niedergelegt hat, dann häufiger für verschiedene einzelne Beobachtungen, endlich wieder für eine sehr große Reihe von Messungen, die Herr Dipl. Ing. Horn in weiterer Verfolgung der des Herrn Greef ausführte und über die demnächst berichtet werden wird. Er war dabei mit Kohlenoxyd — aus Schwefelsäure und Ameisensäure — oder mit Stickstoff — aus der Bombe unter Vorschaltung von heißem Kupfer — gelegentlich auch mit Wasserstoff der gleichen Provenienz gefüllt, mit Drucken von wenig über einer Atmosphäre bis zu 11 mm herunter. Niedrigere Drucke sind nicht gebraucht worden, ihre Herstellung würde aber sehr leicht möglich sein, da sich die benutzten kleinen Drucke, einmal eingestellt, fast ohne Pumpe aufrecht erhalten lassen — wenigstens wenn der Ofen zunächst einmal durch gründliches Evakuieren bei Betrieb der Heizung und etwas geschwächtem Kühlwasserstrom energisch getrocknet war.

Bemerkenswert ist die große Lebensdauer des Heizrohrs; es ist jetzt nach all den oben erwähnten Versuchen das dritte Heizrohr im Ofen und dabei ist er besonders bei der erwähnten Verwendung zu

gelegentlichen einzelnen Beobachtungen oft mit recht wenig Vorsicht behandelt worden. Bemerkenswert ist auch die Sicherheit der Temperaturbestimmung. Für diese liegt — bei fehlerfrei arbeitendem Pyrometer — die größte Schwierigkeit in der Bildung von Nebeln, die, von den im Heizraum befindlichen Substanzen ausgehend, sich vor dem kalten Schauloch bilden und damit jede exakte Temperaturmessung unmöglich machen. Diese Schwierigkeit wird durch den unmittelbar hinter der Beobachtungsscheibe eintretenden Gasstrom, der die Nebel verjagt, in vollkommener Weise beseitigt. Und bemerkenswert ist schließlich die Vollkommenheit des Abschlusses nach außen, die dadurch zu Stande kommt, daß nur kühle Teile zu dichten sind und diese ein für alle Mal beim Aufbau des Ofens zusammengesetzt werden.

So ist dieser kleine Ofen, dessen Herstellung bei Vorhandensein eines einigermaßen geschickten Mechanikers auch unter den heutigen Verhältnissen nicht allzu schwierig ist, aufs wärmste zu empfehlen, insbesondere, weil die leicht beweglichen Büchschen die Anstellung zahlreicher Versuche erlauben, ohne daß zwischen ihnen eine umständliche Oeffnung des Ofens nötig wäre. Natürlich kann man nur in reduzierender Atmosphäre arbeiten, denn auch Stickstoff bleibt in den Kohleöfen ja niemals frei von Kohlenoxyd. Aber die direkte Berührung der Substanz mit Kohlenstoff läßt sich leicht vermeiden. Wir haben die Büchschen auch von Tonerde gemacht. — „Dynamidon" von Böhringer Söhne in Mannheim oder „Alundum weiß" von der Deutschen Norton-Gesellschaft in Wesseling, Bezirk Cöln — auch aus Karborundum, und wir haben mit diesen fast ebenso gut arbeiten können wie mit den Graphitbüchschen — die allerdings leichter gleiten als jene. Wenn der Ofen also auch ursprünglich für einen sehr eng begrenzten Zweck gebaut war, so ist er doch sehr vielseitig zu verwenden.

Ein zweiter Ofen diente dazu, Erhitzungen nach Art der Karborundum-Herstellung unter erhöhtem Druck vorzunehmen. Hier lag die Schwierigkeit darin, den Apparat zu dichten, obwohl zwei für wesentlich höhere Spannungen isolierte Stromzuführungen die beiden Stirnwände durchsetzen. Wir haben diese Schwierigkeit dadurch umgangen, daß wir nur die eine Stromzuführung isoliert durchführten und die andere an den Mantel selbst legten. Dadurch wird es möglich, die ganzen elektrischen Verbindungen zunächst herzustellen, insbesondere die isolierte Durchführung ein für alle Mal dicht zu gestalten, sodaß für jeden Versuch nur noch das Aufsetzen einer gewöhnlichen Deckelplatte nötig ist, was durch Zwischenlegen eines Fiberringes und Verschrauben leicht erreicht werden kann.

Das verwendete Druckgefäß ist ein zylindrischer Mantel von 800 mm lichter Länge und 250 mm lichtem Durchmesser M in Figur 2. Er ist — horizontal liegend — rechts durch einen fest aufgeschweißten Deckel verschlossen. Den durchsetzt das Rohr R, und aus ihm treten die beim Prozeß entstehenden Gase aus, die nach Absetzen des

gröbsten Staubes in einem kleinen Windkessel durch ein Ventil soweit abgedrosselt werden, daß der gewünschte Ueberdruck — er betrug bei unseren Versuchen nur 4 Atmosphären — erreicht wird. Links kann der Mantel durch eine Deckelplatte verschlossen werden, die mit Fiber-Zwischenlage auf einen Flanschring aufgedichtet werden kann, und an dieser Deckelplatte ist der ganze elektrische Ofen ein für alle Mal befestigt. Er besteht aus einer Mulde H von starkwandigem Eisenblech, einem oben offenen, liegenden Zylinder mit zwei Seitenwänden S I und S II, dessen äußerer Durchmesser um ein Geringes kleiner ist als der innere des Mantels, sodaß die Mulde diesen völlig ausfüllt. In dieser Mulde stehen, rechts 50, links 70 mm von der Stirnwand entfernt, zwei dicke Schamotte-Scheiben N I, N II, die zentrisch durchsetzt sind von den zur Stromzuführung dienenden kurzen Kohlen E I und E II, von 50 mm Durchmesser. Zwischen diesen Schamottescheiben und der Mulde — die hier mit Asbest gefüttert ist — befindet sich daher der eigentliche Ofenraum, ein stark verkleinerter Karborundum-Ofen, von dem nur noch zu sagen ist, daß die den Strom zuführenden Kohlen an ihren Enden überfangen sind mit sauber aufgepaßten Kohlenscheiben — um den Kontakt mit der Beschickung zu verbessern, und um diese Enden bei etwaigem Angriff leicht auswechseln zu können — sowie daß nächst der linken Elektrode bei W die Asbestschicht verstärkt ist durch Ausmauerung mit kleinen Schamottesteinen.

Dies ist nützlich, um hier die Isolierung zu verstärken. Denn die Mulde dient dazu, um den ihr von der Deckelplatte durch einen Kupferstreifen D zugeführten Strom zur rechten Kohle E II zu leiten, sodaß zwischen der Mulde und der linken Kohle E I erhebliche Spannungen auftreten. Dieser Kohle E I wird der Strom zugeführt durch ein dickes Kupferseil, das in eine Ausbohrung in der Kohle mit Lötzinn eingesetzt wird („Quecksilberkontakt", der sich vorzüglich bewährt hat) und das andererseits hart eingelötet ist in das Eisenstück A, das mit Fiberzwischenlage mittels der Ueberwurfmutter U an die Deckelplatte von innen angepreßt ist. Durch seine Höhlung geht eine dicke Kupferschiene B und ferner zwei kleine Röhrchen für einen Kühlwasserstrom, die mit einem vergossenen Korkstopfen eingesetzt sind. Da der ganze Apparat beim Gebrauch in einem Wasserbad liegt, so ist der hervorragende Teil dieser Stromzuführung allseitig dick mit isolierender Vorgußmasse V umgeben.

Die Deckplatte wird nun noch durchsetzt von Rohr C, das oben in ein Sicherheitsventil ausgeht, und endlich trägt sie auf ihrer linken, äußeren Seite drei Zapfen, von denen nur einer, F, gezeichnet ist. Dieser dient beim Betriebe zum Anschluß des Kabels. Bei der Beschickung des Ofens aber ist an den drei Zapfen ein Gestell von dünnen Rundeisenstäben angesetzt, an dessen ausladendem linken Ende beliebige Gewichte angehängt werden können. Mittelst eines starken

Eisenbandes hängt die Deckelplatte an einer etwa 800 mm höher liegenden horizontalen Schiene, und samt der Deckelplatte natürlich auch die mit ihr fest verbundene Mulde mit dem elektrischen Ofen. Die Gegengewichte erlauben, diese sehr genau auszubalanzieren, auch wenn die Beschickung des Ofens vorgenommen wird. Wenn diese fertig ist, wird der Ofenmantel, der mit Eisenbändern an zwei auf der erwähnten Schiene laufenden Rollen hängt, von rechts her über die Mulde geschoben, die Gegengewichte werden entfernt und die Platten verschraubt. Jetzt würde bei ganz starrer Verbindung von Mulde und Platte natürlich eine außerordentlich präzise Ausführung des Ganzen nötig sein, um trotz der Führung durch die Mulde die Deckelplatte dicht aufsetzen zu können. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, ist die Mulde nur lose mit der Deckelplatte verbunden; sie hängt an zwei Zapfen — mit Muttern — die, in der Figur nicht gezeichnet, den oberen Teil der Stirnwand S I durchsetzen, und sie lehnt sich unten gegen den Zapfen L. Sobald sie daher vom Mantel überfangen ist, nimmt dieser ihr Gewicht auf und die Deckelplatte ist frei. Nun braucht nur noch ein großes Wasserbad von unten unter dem Ofen geschoben und mit einem starken Wasserstrom von G gefüllt zu werden, um den Apparat betriebsfertig zu machen.

Wir — Herr Hermann Loosli und ich — haben (einer von außen kommenden Anregung folgend) in ihm Versuche ausgeführt über die Herstellung von Karborundum unter erhöhtem Druck. Geheizt wurde mit Gleichstrom — weil dieser hier in geeigneter Spannung und Stärke zur Verfügung steht. Dabei ließ der zwischen der Kohleelektrode befindliche Kern von grob zerstoßener Bogenlampenkohle je nach deren Körnung im Anfang bei 50 bis 100 Volt 80—20 Ampere hindurch, während zum Schluß, wenn der Karborundum-Mantel sich ausgebildet hatte, 60—80 Volt 300—250 Ampere lieferten. Einmal hat dabei die zweifellos heikle Isolierung bei W versagt, als dort noch nicht die Schamottefütterung angebracht war; die durch die starke Hitze immer mehr verkokt werdende Holzkohle der Beschickung und der in der Hitze schließlich auch leitend werdende Asbest führten da den Strom direkt in die Mulde und der Versuch war unterbrochen. Die Schamottefütterung war zwar später noch immer stark angeschmolzen, aber die untersten Teile blieben doch dank dem leidlichen Wärme-Kontakt zwischen Mulde und wassergekühltem Mantel kalt und nichtleitend. Dicht hält der Ofen vollkommen, ohne daß sich in der Hinsicht die leisesten Schwierigkeiten gezeigt hätten; man sah im Wasserbad niemals irgendwelche Gasblasen aus ihm entweichen.

Dieser Ofen ist in ganz ähnlicher Form später in sehr großem Maßstabe für die gleichen Versuche von anderer Seite verwendet worden und hat sich auch da, von kleinen Schwierigkeiten abgesehen, gerade so gut bewährt, wie bei uns im Laboratoriumsmaßstab.

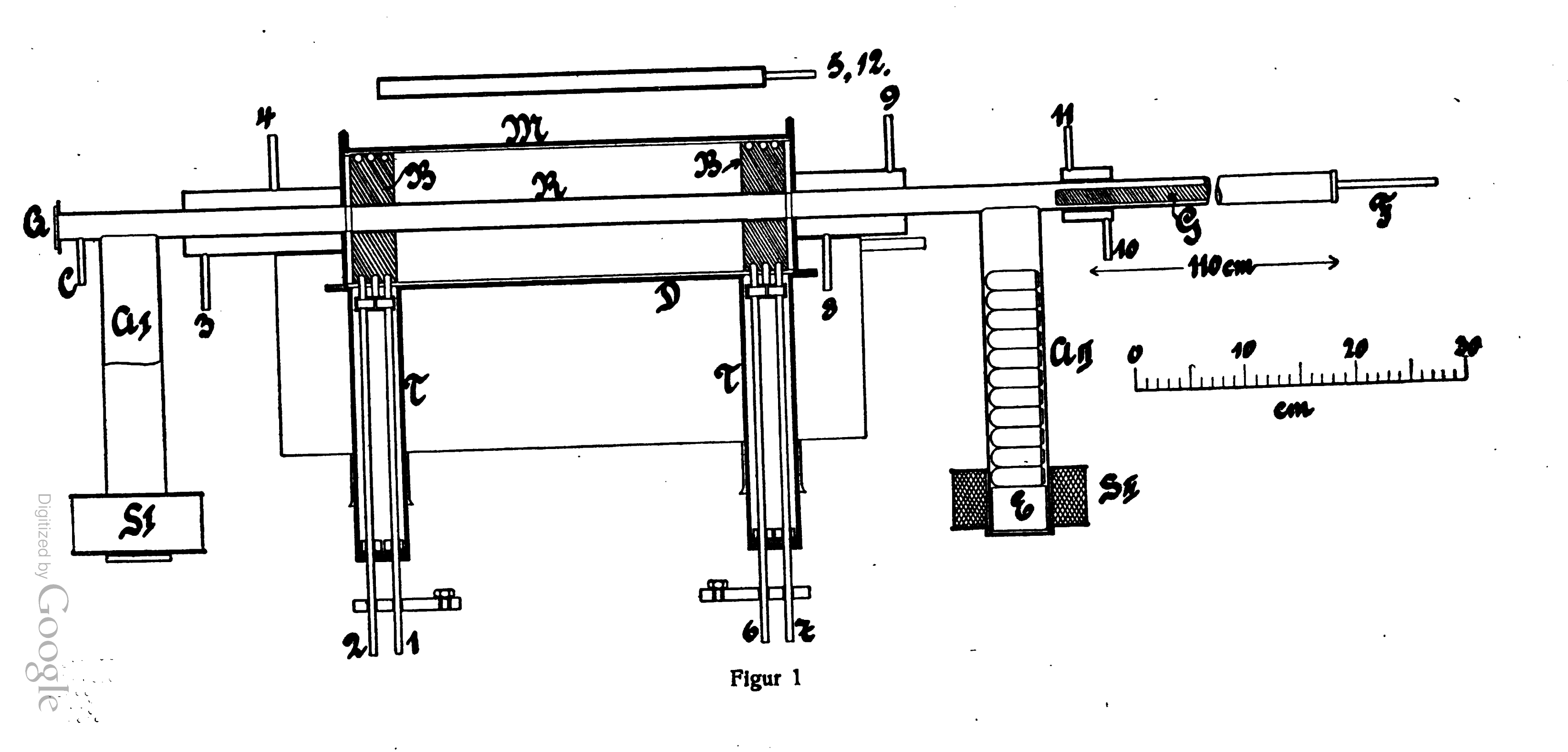
Sein wesentlicher Vorzug, die völlige Trennung der Herstellung

der dichten Stromdurchführungen und des Aufbaus des elektrischen Ofens von dem schließlichen Ueberstülpen und Verdichten des Mantels, ist beibehalten bei einem dritten, ziemlich großen Ofen, der im wesentlichen für verminderte Drucke bestimmt ist, und den ich nun noch kurz beschreiben möchte. Bei ihm kann ein elektrischer Ofen beliebiger Bauart, der in wagerechter Richtung bis 260 mm Durchmesser, in senkrechter bis 600 mm Höhe haben kann, auf einer wagerechten Grundplatte aufgebaut werden, welche von den fest eingedichteten Stromzuführungen durchsetzt wird, gegebenen Falles aber auch selbst als solche dienen kann. Nach vollendetem Aufbau wird eine Glocke von oben über das Ganze gesenkt und mit der Bodenplatte mit Dichtung von Fiber, Gummi, Klingerit oder dergl. verschraubt. Die Glocke hat ein erhebliches Gewicht und sie hängt daher ausbalanziert durch Gegengewichte an Rollen. So ist das Ganze ein für Laboratoriumsmaßstab etwas großer Apparat, der im Einzelnen folgendermaßen gebaut ist.

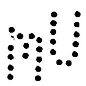
Ein Gestell wird gebildet von drei senkrechten $1^1/_2$zölligen Gasröhren von 3500 mm Länge, die am unteren und am oberen Ende durch je ein Dreieck von Flacheisen (60×12 mm) verbunden sind. Dreieckige Versteifungsbleche vereinigen dabei die Pfeiler und die Flacheisenbänder so fest, daß das Ganze ein höchst stabiles Gebilde darstellt. Auf jedem der Pfeiler gleiten nun einige Gußstücke von ovalem Querschnitt, oben und unten eben, im längsten Durchmesser durchbohrt und mit Gewinde versehen. In dieses kann von der einen Seite ein Schraubenbolzen eingeschraubt werden, um diese Stücke an beliebigen Stellen festzuklemmen, von der anderen eine 13 mm Rundeisenstange, welche, wenn auch wagerecht angeordnet, zur Aufnahme der üblichen Doppelmuffen, Klammern etc., ebenso geeignet ist, wie die senkrechte Stange des Bunsenschen Stativs.

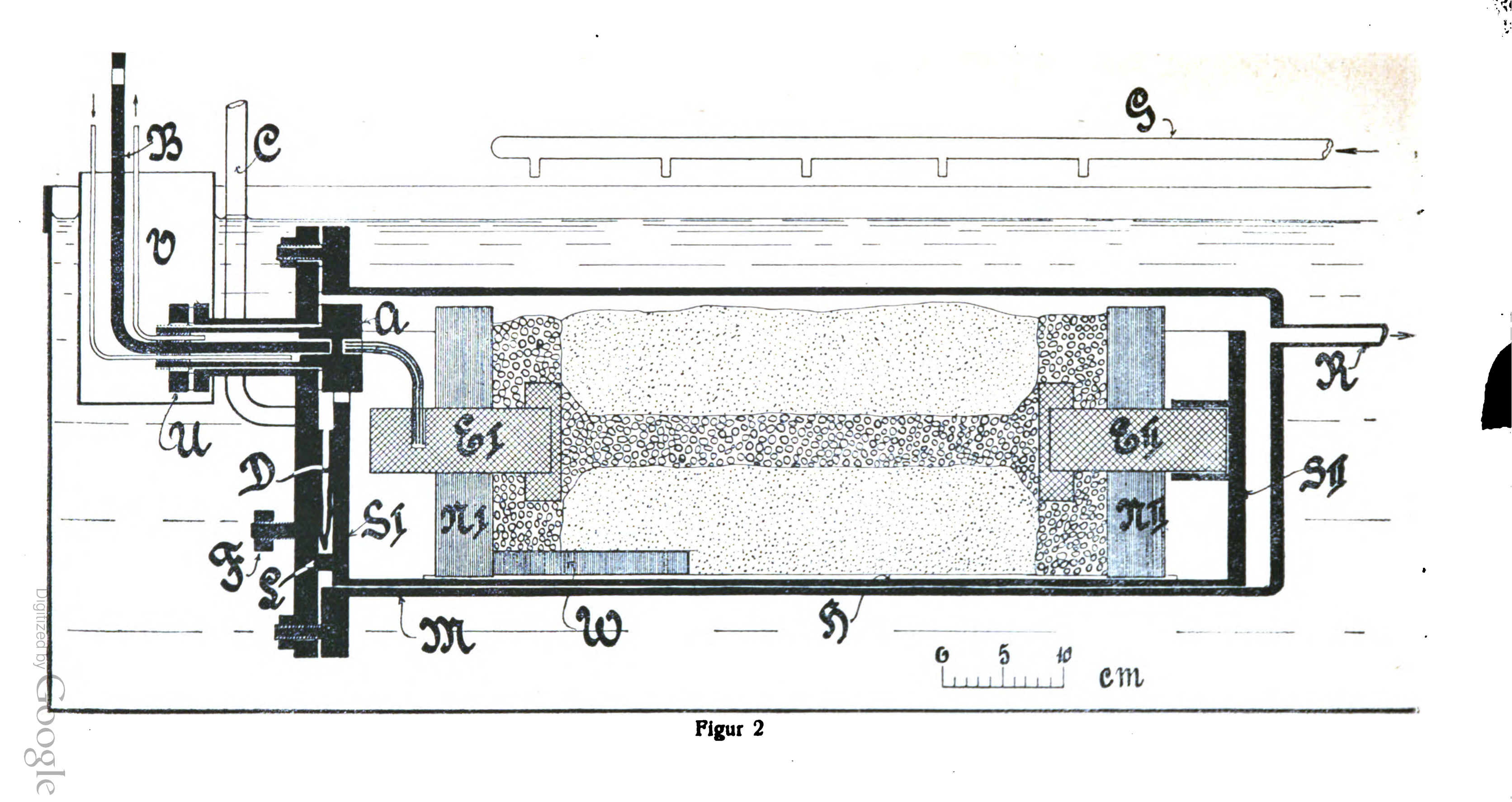
Drei von diesen Muffen A, A der Figur 3 sind in Tischhöhe festgeklemmt. Auf ihnen liegt eine dreieckige Tischplatte B von 10 mm starkem Blech, aus deren Mitte ein Dreieck von 400 mm Kantenlänge — Ecken abgerundet — ausgeschnitten ist. Auf dieser Platte liegt, durch eine 4 mm dicke Asbestschicht isoliert, die Grundplatte C des Ofens. Das ist eine runde Gußeisenplatte, 450 mm äußerer Durchmesser, 60 mm dick, oben glattgedreht und im Ganzen feuerverzinkt. Sie ist hohl, der Hohlraum durch eine senkrechte Scheidewand fast völlig in zwei Hälften geteilt, sodaß ein Wasserstrom, der in die eine Hälfte am Boden eintritt, in der andern nächst dem Deckel austritt, die Platte vorzüglich kühl hält.

Am äußeren Rand trägt die Platte drei abgehobelte Facetten von je 70 mm Länge (eine ist rechts erkennbar), jede mit einem Schraubenbolzen versehen. Sie können starke Kabelanschlüsse aufnehmen und damit die Bodenplatte zur Stromzuführung geeignet machen. Durchsetzt ist die Bodenplatte durch 4 Rohre — die natürlich beim Guß gebildet wurden. Das zentrale hat 80 mm Durchmesser, seine Umgebung ist auch unten



Figur 1





Figur 2

abgedreht und mit Schraubenbolzen versehen, sodaß es durch einen Flansch D verschraubt werden kann. Die drei andern liegen symmetrisch verteilt, ihre Zentra 150 mm vom Zentrum der Bodenplatte entfernt. Sie haben 30 mm Durchmesser und sind innen ausgedreht; auch bei ihnen ist die Umgebung unten abgedreht und mit Schraubenbolzen versehen zur Anbringung von Flanschen.

Eins von diesen Löchern führt zur Luftpumpe. Durch die anderen beiden, von denen eins in der Figur 3 bei E sichtbar ist, sind Stromzuführungen eingeführt. Das sind $^3/_4$zöllige nahtlose Eisenrohre — eins derselben ist in natürlicher Größe in Figur 4 wiedergegeben. In ihr erkennt man am unteren Ende die umgelegte Schelle von Kupfer F, mit einem langen Lappen, der zum Anschluß des Kabels dient, sowie die engen Messingrohre G, G, welche die Zu- und Abführung des Kühlwassers besorgen, endlich die 10 mm dicke Kupferstange H, welche den wesentlichen Leiter darstellt. Am oberen Ende sieht man wieder das Wasserableitungsrohr G; die Kupferstange H endet in einem kurzen Eisenstopfen J, der nicht mit dem oberen Ende des äußeren Eisenrohrs abschließt, vielmehr etwa 20 mm tiefer endet und so mit ihm einen Napf bildet, in welchen ein Kupferkabel K leicht mit Lötzinn eingegossen werden kann. Dieser Eisenstopfen ist hart in das Eisenrohr eingelötet und in ihn dabei die Kupferstange; am unteren Ende sind die verschiedenen Teile einschließlich der Anschluß-Schelle mit Weichlot verbunden.

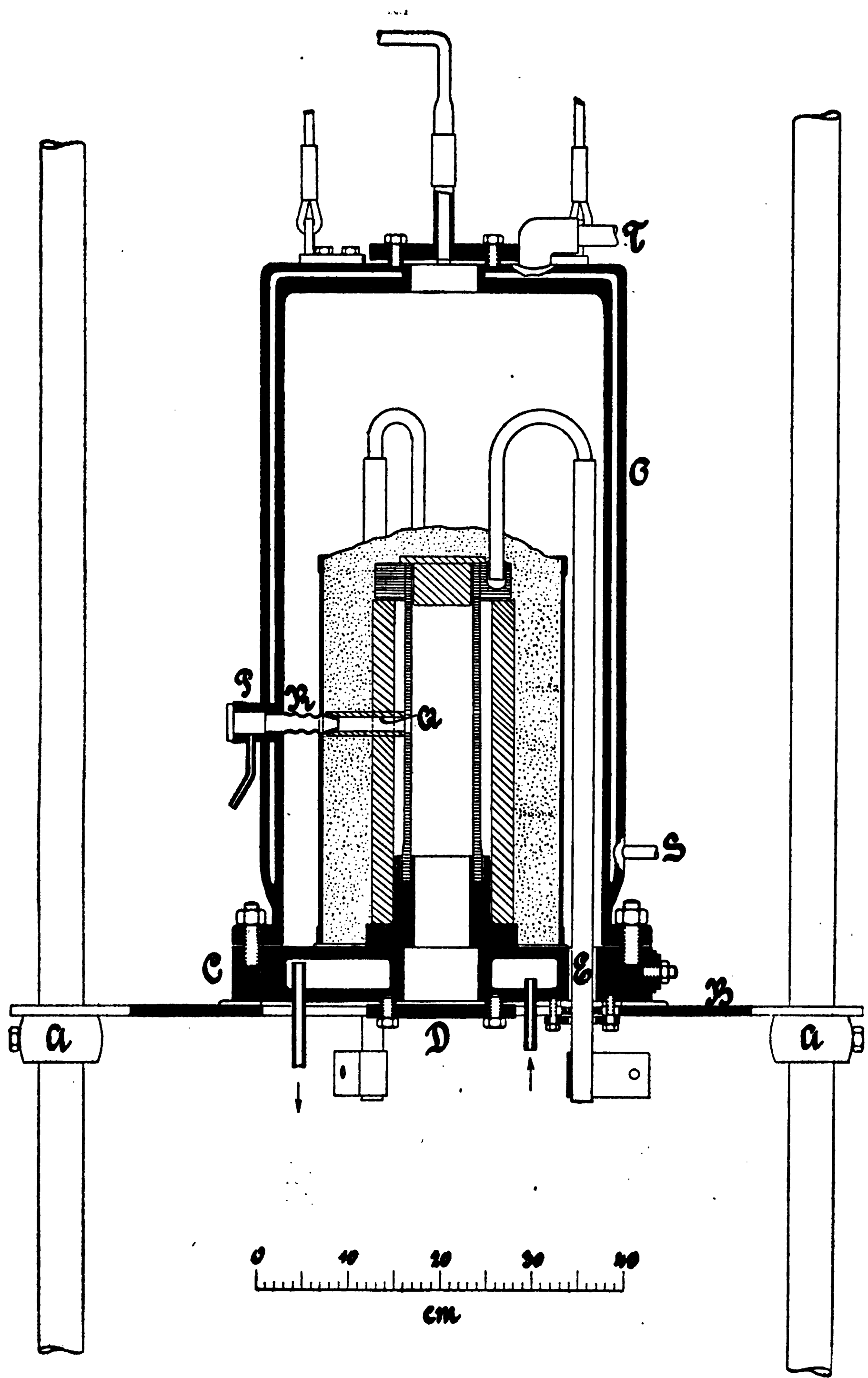
Diese Stromzuführungen können bei der Möglichkeit intensiver Kühlung sehr erhebliche Ströme tragen — wir haben sie nicht bis zur Grenze des Zulässigen belastet. Sie sind durch einen hart aufgelöteten Flansch L mit Zwischenlegung von zwei Fiberscheiben M, M und einer Schutzscheibe N isoliert und luftdicht durch die Bodenplatte geführt und sind der ganzen Länge nach gut mit Isolierband umwickelt. Ihr Ende liegt 520 mm oberhalb der Bodenplatte. Man kann sie in der Weise benutzen, daß die eine den Strom zuführt, während er durch die andere austritt, sie können aber ebenso gut parallel geschaltet werden, indem dann die Bodenelektrode die Rückleitung des Stroms übernimmt.

Auf der Bodenplatte kann nun ein elektrischer Ofen beliebigen Systems aufgebaut werden. Wir haben Widerstandsöfen mit Kryptol als Widerstand, solche mit einem Kohlerohr — für starke Ströme geringer Spannung — auch einen Lichtbogenofen darauf gestellt, diesen allerdings ohne Vorrichtung zur Regulierung der Bogenlänge, die indeß auch angebracht werden könnte; ja, wir haben auch einmal ganz einfache elektrisch mit Drahtwicklungen geheizte Horden eingebaut, um größere Substanzmengen im Vakuum zu trocknen. Die Figur 3 zeigt einen Ofen der zweiten Art. Von der Bodenplatte geht der Strom durch ein aufgelötetes Gußstück (Eisen) in ein mit Lötzinn eingesetztes Kohlerohr, durch dieses in einen aufgeschliffenen Kohlering und dann

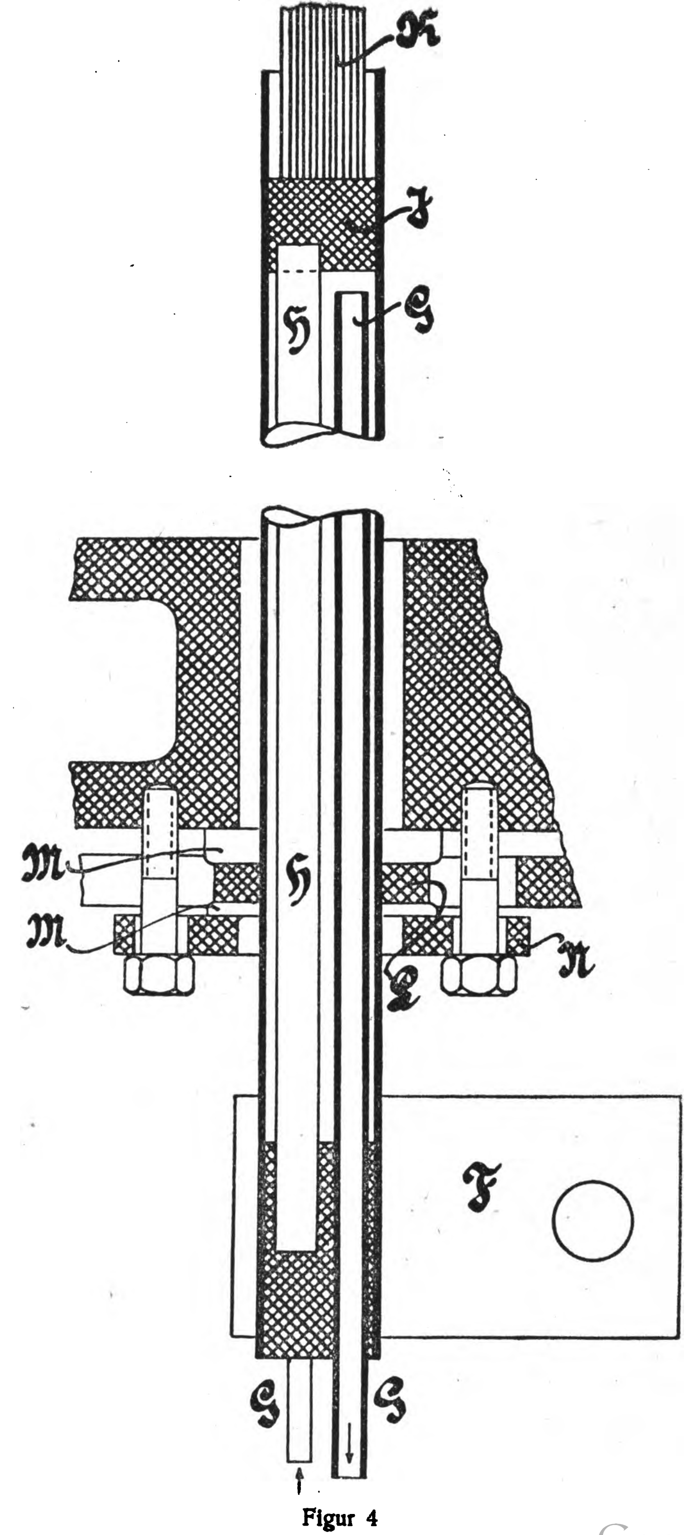
durch die Kupferseile (Lötzinn) in die beiden eben beschriebenen Stromzuführungen. Das Kohlenrohr ist umgeben mit einem Schacht von Veitschem Magnesit, dieser mit gekörnter Magnesia, die durch einen Blechzylinder begrenzt wird.

Ueber den Ofen ist nun die Glocke O gesenkt. Sie hängt an drei Drahtseilen, die über drei hoch oben am Gestell sitzende Rollen laufen und Gegengewichte tragen, sodaß die Glocke leicht beweglich ist. Sie kann mit einem Dichtungsring auf der Bodenplatte verschraubt werden; sie ist starkwandig genug, um 10 Atmosphären Ueberdruck auszuhalten und doppelwandig, um durch einen bei S eintretenden und bei T abgehenden Wasserstrom gekühlt zu werden. Durchsetzt wird sie am Deckel durch ein Loch von 80 mm Durchmesser, das bei der bisherigen Benutzung immer mit einem Flansch verschlossen war; durch den führte ein Rohr zum Manometer, das, an der Glocke befestigt, mit ihr gehoben und gesenkt wurde. Durchsetzt wird sie weiter durch drei Schaulöcher, die symmetrisch zu einander stehen, aber das erste 200, das zweite 300, das dritte 400 mm über der Bodenplatte angeordnet. Das zweite ist in Figur 3 gezeichnet: ein dickwandiges Eisenrohr P durchsetzt die beiden Glockenwände; es ist verschlossen durch eine dicke Glasplatte, welche (für Ueberdrucke) mit einer durchbohrten aufschraubbaren Kappe überfangen und aufgepreßt werden kann (diese fehlt in der Figur). Von unten ist in das Rohr P ein enges Stahlrohr eingeschraubt und weich verlötet. Durch dies kann ein Gasstrom geschickt werden, um die Nebel aus dem Gesichtsfeld zu verjagen; er geht durch das einerseits in das Rohr P, andererseits in das in das Magnesiarohr D einigermaßen sauber eingeschliffene wellige Rohr R von Messing bis ins Innere des Ofens und erfüllt somit den Zweck, den Weg der Strahlung des Ofens freizuhalten.

Natürlich wird von den drei Schaulöchern dieser Art im allgemeinen nur eins gebraucht, während zwei verschlossen sind. Die drei sind vorgesehen, um je nach Bedarf in verschiedenen Höhen beobachten zu können. Ebenso sind drei symmetrisch angeordnete Eintrittsstellen für das Kühlwasser vorgesehen — übrigens nicht, wie in der Zeichnung bei S radial, sondern tangential eingeführt — um diese Zuführung dort anbringen zu können, wo sie am wenigsten im Weg ist. So sind auch die beiden großen Oeffnungen in der Mitte der Bodenplatte und des Deckels der Glocke, die in dem Apparat der Figur 3 garnicht ausgenützt sind, für etwaigen Bedarf vorgesehen: die am Boden mag dienen, um etwa einen Tiegel von unten in den gezeichneten Ofen zu heben und wieder herauszuführen — indem er auf einem in Quecksilber schwimmenden Stab steht und durch Ein- und Auslassen von letzterem gehoben oder gesenkt wird, oder indem der gleiche Zweck durch eine elektromagnetische Vorrichtung erreicht wird —, durch die Oeffnung am Deckel kann etwa eine Vorrichtung gehen, um die eine Elektrode eines Lichtbogens zu heben oder zu senken, oder vielleicht



Figur 8



Figur 4

einen Rührer einzuführen und Aehnliches. So ist dieser Ofenmantel für möglichst vielseitige Verwendbarkeit eingerichtet, die wir bisher noch nicht annähernd voll ausgenutzt haben. Er ist nach meinen Angaben, doch mit Verwendung vieler eigener Einzelheiten der Ausführung, hergestellt worden von der Maschinenfabrik A. Knoevenagel, Hannover-Hainholz, deren Inhaber, Herrn Max Knoevenagel, ich auch an dieser Stelle nochmals herzlich danken möchte für sein bereitwilliges Eingehen auf all meine in der Zeit des Hochdrucks der Kriegsarbeiten sicherlich oft recht unbequemen Wünsche. Auch dieser Ofen hat sich, was die Konstruktion das Mantels, die erreichte Dichtigkeit und die Bequemlichkeit der Handhabung anlangt, durchaus bewährt. Bei der Heizung haben wir nicht immer den gewünschten Erfolg gehabt: der gezeichnete Kurzschlußofen z. B. verlangte bei den damals erhältlichen Kohlerohren größere Leistungen, als sie uns hier für so niedrige Spannung zur Verfügung stehen, sodaß wir die gewünschte Temperatur nicht erreichen konnten. Dem hätte man abhelfen können durch Verwendung eines dünnwandigeren Rohres oder durch Schlitzen desselben zur Spirale — jedenfalls ist der Mißerfolg nur in der falschen Wahl der Konstruktion des inneren Ofens begründet, nicht in der des Mantels — und nur dieser ist es ja, der den „Erfindungsgedanken“ darstellt.

Bei den drei im Vorstehenden beschriebenen geschlossenen elektrischen Oefen ist, beim ersten mehr gefühlsmäßig, bei den beiden anderen systematisch, der Gedanke realisiert worden, daß der Verschluß, der nach der Beschickung des Ofens immer wieder herzustellen ist, so einfach wie möglich sein muß, daß jedenfalls alle isoliert durchzuführenden Stromzuführungen bei der Konstruktion des Mantels ein für alle Mal fertiggestellt sein müssen. Bei allen dreien — am wenigsten bestimmt noch beim ersten — ist ferner dafür gesorgt, daß der eingebaute Ofen der thermischen Ausdehnung frei folgen kann. Und schließlich ist, sofern optische Temperaturmessungen vorgenommen werden sollen, dafür gesorgt, daß ein Gasstrom das Gesichtsfeld des Pyrometers von Nebeln freihält, die sich aus den hoch erhitzten Stoffen fast immer reichlich bilden. Die erste führt zu leichter Abdichtung und bequemer Handhabung des Ofens, die zweite zur Haltbarkeit der geheizten Teile, der dritte zu einer zuverlässigen Temperaturbestimmung. Alle drei Gedanken sind sicherlich nicht neu, aber ich glaube, es ist nützlich, sie bestimmt hervorzuheben; nur mit Berücksichtigung dieser drei Bedingungen kann man handliche Laboratoriumsöfen bauen, die für Vakuum und für Ueberdrucke brauchbar sind, und von denen die beschriebenen drei empfehlenswerte Typen darstellen.

Ueber das Werden und den Wert wissenschaftlicher Vereine und Kongresse

von Max Buchner (Hannover).

Aller Fortschritt im Leben der Menscheit beruht auf der Verwertung der von ihr gemachten Erfahrungen. Ohne diese gäbe es keine Entwicklung im Leben der Völker, keine Erkenntnis, keine Forschung, keine Wissenschaft, keine Kunst, keine Kultur! Die Entwicklung der Kultur ist einerseits abhängig von der Tiefe der Erfahrungen, dann aber von der Schnelligkeit, mit der die Erfahrungen verwertet werden können. Letzten Endes läuft die Entwicklung der materiellen und geistigen Kultur der Menschen darauf hinaus, möglichst günstige Verhältnisse für den Austausch ihrer Erfahrungen zu schaffen. Seit ihrem Bestehen sehen wir die Menschheit an diesem Problem arbeiten, lange Zeit in primitiver, dann in ganz systematischer Weise, wie uns das die Entwicklung der letzten Jahrhunderte zeigt.

Solange der Erfahrungskreis der Menschen noch klein war, genügte die mündliche Tradition, die Erfahrungen von Generation auf Generation zu übertragen. In dem Maße aber, als dieser wuchs, mußte der Mensch ein geeignetes Verfahren, das unabhängig war von der Ueberlieferung von Person zu Person, zur Uebertragung von Erfahrungen finden. Er erfand die Schrift! Damit war die Uebermittlung der Erfahrungen nicht mehr an die lebendige Zelle gebunden; starre Materie wurde zum Träger lebendigen Geistes. Welche ungeheure, menschenüberragende und menschenüberdauernde Erfindung! Der rote Lehm, das bildsame Wachs der fleißigen Biene, der schwarze Ruß, der Saft der Galläpfel wurden die Träger geistigen Lebens. Es ward möglich, die Beobachtungen und die Erkenntnisse, den Geist des Menschen, dessen Leben selbst nur wenige Jahrzehnte dauert, für schier ewige Zeiten aufzubewahren.

Der Erfahrungskreis der Menschen, ihr Wissen wuchs immer mehr, die individuelle Schrift genügte nicht mehr zur Aufbewahrung und zum Austausch der Menge der Erfahrungen. Es mußte ein neues, wirksames Verfahren aufgefunden werden. Der organisatorische Sinn des Menschen schuf nun maschinelle Hilfsmittel: er erfand die Buchdruckerkunst. Nun war der Geist unabhängig von Raum und Zeit. Es brach eine neue Periode des geistigen Lebens und Erlebens an, unter deren Einfluß wir heute noch stehen, aus der sich wichtige Folgen ergaben. Das Zeitalter der Wissenschaft und Forschung mit ihrem dominierenden Einfluß auf die Gestaltung des menschlichen Lebens begann. Es entstand ein hoch entwickeltes Lehr- und Schulwesen, die Hochschule mit ihrer

ungeheuren geistigen Forschung, zu deren Verbreitung nicht mehr die Form des Buches genügte, dessen Abfassung zu lange Zeit dauerte, um über den jeweiligen Zweck der Wissenschaft und Forschung der Fachwelt zu berichten. Es entstand die wissenschaftliche Fachzeitschrift, rein aus dem Bedürfnis heraus, rasch und ohne Aufenthalt die jüngsten Erfahrungen der Fachleute untereinander auszutauschen. Der Fortschritt, der in dieser Ausführungsform lag, war ein ganz gewaltiger, ihr Nutzen von außerordentlicher Tragweite; es begann der internationale Austausch wissenschaftlicher Erfahrungen.

Doch damit war noch nicht dem letzten Bedürfnis zum Austausch der wissenschaftlichen Erfahrungen Genüge geleistet. Der Geist wollte sich schneller auswirken, schneller erleben, schneller zu neuer Arbeit anregen. Die Entfernungen verkürzten inzwischen Dampfschiff, Eisenbahn, Telegraf. In diesem ungestümen Vorwärts erkannte der Mensch wieder, daß die lebendige Zelle doch das eigenartigste und wirksamste Mittel zum Austausch von Erfahrungen ist. Also „Zurück zur Natur“ war das Ergebnis eines jahrtausendelangen Ringens, nachdem man zugleich aus dem geschichtlichen Geschehen die Notwendigkeit des Zusammenschlusses der Einzelnen, in ihrer Vereinzelung Schwachen, zu einer kraftvollen Einheit erkannt hatte, wenn es galt, ein großes Ziel zu erreichen.

Sich zusammenfinden, zusammen arbeiten, war die fruchtbarste Erkenntnis des 19. Jahrhunderts geworden, das als eine seiner größten kulturellen Eigenschaften der Menschheit das Vereinsleben bescherte.

Gewiß kann es nur Aufgabe der Wissenschaft sein, dem Chaos der Erscheinungen die Ordnungen und Gesetze abzuringen, nach denen die ersteren verlaufen, ewige Wahrheiten zu erforschen. Wir wissen, daß die Wahrheit sich immer selbst Bahn bricht, aber es ist für die Entwicklung der Menschheit und damit für die Wissenschaft selbst nicht gleichgültig, ob das innerhalb einer langen oder kurzen Frist geschieht; die Wissenschaft hat vielmehr Anspruch darauf, daß ihre Errungenschaften so rasch als möglich verbreitet und verarbeitet werden, denn davon hängt in erster Linie das Heil der Menschheit ab.

Unter dem Einfluß solcher Erkenntnisse entstanden auch auf dem Gebiete der Organisation der Wissenschaft die wissenschaftlichen Vereine, die periodischen Versammlungen der Gelehrten, Forscher, Erfinder, Techniker, die Gelehrten-Kongresse. Ihre segensreiche Wirkung haben wir alle miterlebt, zumal sie sich besonders in Deutschland in ausgedehntem Maße entwickelten, begünstigt durch die Vorliebe des Deutschen für das Vereinsleben und die Pflege, die von jeher Wissenschaft und Forschung in Deutschland unter dem Einfluß unseres Unterrichtswesens, vor allem der Hochschule, fand. Es ist nicht Aufgabe dieser Darlegungen, sich im Einzelnen und in der Breite mit dem Nutzen der Kongresse zu beschäftigen. Es möge nur eine ihrer wirksamsten Seiten hervorgehoben werden.

Im Vordergrund steht natürlich die Befriedigung des Bedürfnisses, mit möglichster Schnelligkeit durch die Kongresse das Ergebnis der Forschung unter den Fachgenossen zu verbreiten, um dadurch die Wissenschaft und Praxis zu neuer Betätigung anzueifern. Von Wichtigkeit ist die Behandlung der Frage der Organisation der Wissenschaft in nationaler und internationaler Beziehung. Obenan aber steht die Eigenart, unter der das alles geschieht, die Dominante des Persönlichen, der persönliche Vortrag. Gewiß kommt dem Druckwerk sowohl in inhaltlicher wie in formaler Hinsicht eine große Wirkung zu, wie wir das aus eigener Anschauung kennen; aber die Wirkung eines Druckwerkes ist eine mittelbare, die des Vortrages aber eine unmittelbare. Es steht hinter jedem Wort die Seele, der lebendige Geist des Forschers, die persönliche Eigenart mit ihrer nachhaltigen psychischen Wirkung, die persönliche Aussprache in der formellen Diskussion nach dem gesprochenen Wort und die dadurch sofort ermöglichte Klärung eines Problems und endlich, als geradezu wichtigste Seite des Kongresses, die Möglichkeit der Anknüpfung persönlicher Bekanntschaften unter Fachgenossen, alles Wirkungen, die oft richtunggebend fürs ganze Leben werden können.

Es wurde bereits oben ganz allgemein erwähnt, daß in Deutschland besonders günstige Bedingungen für die Entwicklung des wissenschaftlichen Vereinswesens vorhanden sind. Auf dem Gebiete der Chemie und verwandten Disziplinen können wir mit Genugtuung feststellen, daß mit weiser Voraussicht begabte Fachgenossen diese Entwicklungslage seit mehr als einem Menschenalter in glänzender Weise durch Gründung zahlreicher Vereine ausgenützt und auch damit Deutschlands wissenschaftlich-technische Führung in die Wege geleitet haben. Es sei nur an die fruchtbare Tätigkeit einzelner Vereine, wie der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, der Deutschen Chemischen Gesellschaft, des Vereins Deutscher Chemiker, des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie, der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, der Gesellschaft Deutscher Metall-, Hütten- und Bergleute, des Deutschen Museums von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik, des Vereins Deutscher Ingenieure erinnert.

Alle diese Körperschaften geben meist eigene periodische Druckwerke (Zeitschriften) heraus und veranstalten Versammlungen mit der Abhaltung von Fachvorträgen. Manche davon betätigen ihr Vereinsleben auch durch regionale Organisation, sogen. Ortsgruppen und Bezirksvereine, alle erblicken aber als eine ihrer wesentlichen Aufgaben die Förderung der Vereinsziele durch persönliche Betätigung ihrer Mitglieder. Die glänzenden Leistungen der Deutschen chemischen Wissenschaft und Technik, um die uns alle Völker beneiden, wären ohne die Deutsche Chemische Gesellschaft, den Verein Deutscher Chemiker und die Deutsche Bunsen-Gesellschaft nicht gut denkbar.

Vor allem hat sich die Deutsche Chemische Gesellschaft, ganz abgesehen von der Herausgabe der Chemischen Berichte, durch die

Herausgabe von Zentralblatt, Beilstein usw. unvergängliche Verdienste um die Förderung von Wissenschaft und Technik erworben, denn ohne diese Sammelwerke wäre ein gedeihliches, ökonomisches, wissenschaftliches und technisches Arbeiten nicht durchzuführen. Als Beweis hierfür können die Tatsachen gelten, die Jacobson in seinem kürzlich gehaltenen trefflichen Vortrag: „Die Adolf-Baeyer-Gesellschaft zur Förderung der chemischen Literatur" (Zeitschrift für angewandte Chemie 1920, Aufsatzteil, S. 177) erwähnte, nämlich ein Wort Baeyers: „Beilstein und Zentralblatt sind die Brüste, aus denen ich täglich neue Kräfte sauge" und der Umstand: „daß in Amerika kurz vor Beendigung des Krieges Kapitalien zur Herstellung eines Neudruckes von Beilstein in 1000 Exemplaren gesammelt wurden, damit die amerikanischen Chemiker den chemischen Arbeiten sich widmen könnten, welche der Krieg verlangte.

In gewissen Zeiträumen aber rufen die Vereine ihre Mitglieder zu Versammlungen zusammen, auf denen dann Meister und Jünger über ihre Arbeiten berichten, auf denen über die Entwicklung der wissenschaftlichen und technischen Chemie, Organisations- und Standesfragen usw. verhandelt wird. Es sind das Tage des Lernens und Strebens, des Empfangens und Gebens, Tage der Geburt neuer Ideen, neuer Arbeitspläne, alles begründet in der einfachen Uebung des gegenseitigen Austausches der Erfahrungen auf persönlichem Wege.

Heute gehört die Versammlung von Fachkollegen ebenso zum geistigen Rüstzeug der Chemikers wie einst Buch und Zeitschrift allein. Darum sollen möglichst viele Chemiker diese Versammlungen besuchen. Hochschule und Technik, Behörden und Aemter sollen ihren Chemikern den Besuch der Versammlungen in jeder Hinsicht, namentlich durch Gewährung von Geldmitteln möglichst erleichtern, denn die für solche Zwecke verwendeten Gelder sind ein hochrentierlich angelegtes Kapital.

Ich bin am Schluß! Aber ich möchte meine Ausführungen nicht schließen, ohne zu erwähnen, daß ich es für eine Dankespflicht gegenüber unserem verehrten Jubilar halte, gerade die vorstehende Abhandlung als Beitrag zur Festschrift zu liefern. Steht doch das Thema in engster Beziehung zu ihm. Als ich das erste Mal in meinem Leben einen Kongreß besuchte und als angehender Chemiker, wenige Monate vor meiner Promotion, von dem Inhaber meiner damaligen Firma C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldorf, Dr. Fritz Engelhorn, einem unserer glänzendsten deutschen Großindustriellen, nach Leipzig zu der am 14. und 15. April 1898 stattgefundenen 5. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft geschickt wurde, hatte ich das Glück, Hans Goldschmidt über sein damals kürzlich erfundenes aluminothermisches Verfahren sprechen zu hören. Der Vortrag machte auf mich nicht nur einen tiefen Eindruck, sondern regte mich auch zu meinen Arbeiten über die Verwendung des künstlichen Korundes zur

Herstellung keramischer Massen an (D. R. P. 160780, Zeitschrift für angewandte Chemie 1904, 985). Unter anderem wurde ich später durch diese zu meinen Untersuchungen über die Herstellung von Aluminiumoxyd aus Tonen veranlaßt. So ergab sich aus diesem Kongreß eine Lebensarbeit. Seitdem habe ich Kongresse schätzen und lieben gelernt, denn sie sind, wie für den Einzelnen, so auch für die Gesamtheit, von außerordentlichem Werte.

Ueber das Verhalten von Metallen gegenüber Beanspruchungen durch verschiedene Arbeitsleistungen

von Fr. Doerinckel (Eberswalde).

Die mechanische Materialprüfung, besonders die an Metallen, untersucht, soweit sie sich zu einer zahlenmäßigen Darstellung eignet, die Kräfte, die notwendig sind, Massenpunkte um einen bestimmten Weg zu verschieben. Wo es sich nur um Feststellung der absoluten Bruchfestigkeit handelt, unterbleibt die Messung des Wegs. Letztere Methode, als die primitivere, soll hier nicht betrachtet werden. Die bei der Materialprüfung gemessene Größe ist eine Arbeit, p. s., die auf die Querschnittseinheit bezogen wird, wissenschaftlich auf das Quadratzentimeter, in der Technik wegen der „handlicheren Größen" ausschließlich auf das Quadratmillimeter.

Das Bedürfnis zur Festigkeitsuntersuchung entstand zuerst bei dem Konstrukteur, dem in den meisten Fällen Genüge getan war, wenn er über Festigkeit und Dehnung seines Konstruktionsmaterials unterrichtet war, umsomehr als er aus Sicherheitsgründen sein Material stets nur zu einem geringen Prozentsatz dessen beanspruchte, was nach dem Messungsergebnis demselben hätte zugemutet werden können.

Je mehr die verarbeitende Industrie mechanisiert wurde (es ist bei diesen Erörterungen hauptsächlich an die Kaltformgebung durch Pressen, Zielen, Prägen usw., aber auch an Kaltwalzen gedacht), desto mehr empfand sie das Bedürfnis, auch ihrerseits das Material vor der Formgebung auf seine Eignung hierfür zu prüfen, weil sich ein Versagen bei den stets komplizierter werdenden Verarbeitungsmaschinen stets unangenehmer bemerkbar machte. Es wurden daher Abnahmebedingungen geschaffen, die sich — allgemein gesprochen — auf die Festlegung von Kraft und Weg beschränkten.

Wie unbefriedigend diese Bestimmung sich in der Praxis erwies, wird am besten dadurch gezeigt, daß in viele Kaufverträge die Bedingung Aufnahme fand, daß unbeschadet des Genügens bei der Abnahmeprüfung eine Zurückweisung des Materials stattfinden dürfe, wenn dieses bei der Verarbeitung versage.

Es hat sich infolge dieser Sachlage die Ansicht herausgebildet, daß die verarbeitende Maschine ein empfindlicheres Prüfungsinstrument sei als die Materialprüfmaschine. Soweit diese Anschauung ausdrücken will, daß die mechanische Materialprüfung der verarbeitenden Technik kein genügendes Kriterium über die Eignung des Materials für eine bestimmte Art der Verarbeitung gebe, ist sie richtig, nicht aber in dem

Sinne, als ob die Messung der Arbeit nicht genügend genau durch die Materialprüfmaschine möglich sei. Auch die in der Technik üblichen Maschinen geben Meßresultate, deren Genauigkeit im allgemeinen größer ist, als die Einheitlichkeit des Materials. Werden beispielsweise aufeinanderfolgende Abschnitte eines Stangenmaterials untersucht, so werden die Werte von Festigkeit und Dehnung geringe Abweichungen untereinander zeigen, weil die Empfindlichkeit der Materialprüfmaschine auch die geringen Unterschiede in diesen einander unmittelbar benachbarten Stücken noch anzeigt. Die Anschauung, daß die Empfindlichkeit der Meßmethode für die Technik nicht ausreiche, ist demnach nicht haltbar.

Woran liegt es nun, daß ein Material bei der Probe vollauf genügen, bei der Verarbeitung aber versagen kann? Einen Anhalt zur Beantwortung dieser Frage kann jede Abnahme geben, bei der der Zerreißversuch als Kriterium des Materials dient. Der die Maschine bedienende Arbeiter weiß ganz genau, daß er einen langsamen Gang anwenden muß, wenn er hohe Dehnungszahlen braucht, ohne daß es allzusehr auf Festigkeit ankommt, während ein rasches Zerreißen höhere Festigkeits- und geringere Dehnungswerte ergibt. Es ist demnach bekannt, daß das Material einer raschen Verschiebung der Teilchen gegeneinander einen größeren Widerstand entgegensetzt als einer langsamen, und daß bei der letzteren die Verschiebung weiter gehen kann, ohne zum Bruch zu führen als bei rascher Beanspruchung. Abgesehen von der alltäglichen Beobachtung ist diese Tatsache bestätigt worden durch Zerreißversuche, deren Dauer über viele Stunden ja Tage und Wochen sich erstreckte.

Bei rascher Verschiebung des Materials, d. h. großer Leistung gegen dasselbe, wächst von den Arbeitsgrößen die Kraft rasch an und kann dabei leicht bis zu Werten gelangen, bei denen die Bruchfestigkeit überschritten wird. Es hat dies dazu geführt, Bestimmungen über die Dauer des Zerreißversuchs in die Abnahmevorschriften aufzunehmen, ohne daß dadurch erreicht worden wäre, daß die mechanische Prüfung bei der Abnahme dem Käufer diejenige Sicherheit über die Eignung des Materials für eine bestimmte Art der Bearbeitung gibt, die er zu haben wünscht.

Es möge an zwei Beispielen, die etwa Grenzfälle der Arbeitsgeschwindigkeiten darstellen, noch deutlicher gezeigt werden, wie groß die Abhängigkeit der Arbeitsaufnahme, besonders des Wegs von der Zeit ist.

Betrachten wir eine Stange aus einem Material, das einer Verschiebung seiner Teilchen (gedacht ist hierbei stets an dauernde Deformation) einen großen Widerstand entgegensetzt, z. B. an Stahl. Wird diese Stange einseitig festgeklemmt, so genügt ihr Eigengewicht, um nach einigen Monaten oder Jahren eine dauernde Durchbiegung herbeizuführen, auch dann, wenn das Verhältnis Länge durch Querschnitt keine

übertrieben große Zahl ist. Hieraus geht hervor, daß Teilchenverschiebungen bei einem sehr wenig plastischen Material möglich sind unter Einwirkung einer kleinen Kraft, wenn diese nur genügend lange einwirkt, jedenfalls einer Kraft, die bei weitem nicht ausreichen würde, bei einem Angriff von einigen Sekunden eine irgendwie meßbare Durchbiegung herbeizuführen, d. h. die Arbeit Kraft mal Weg zu leisten. Der von dem Stab geleistete Widerstand ist also eine Zeitfunktion.

Es wurde hier ein Beispiel betrachtet, bei dem die Zeit sehr groß, die Kraft klein war, es war ein Material gewählt, das der Teilchenverschiebung großen Widerstand entgegensetzt. Ein anderer Grenzfall soll für ein Material betrachtet werden, das sich normal durch außerordentlich leichte Verschiebbarkeit seiner Teilchen auszeichnet, das Wasser. Wie verhält sich dieses gegenüber einem sehr raschen Angriff einer großen Kraft? Das sinnfälligste Beispiel hierfür bietet die Explosion einer Mine oder eines Torpedos unter Wasser, die imstande ist die stärksten Panzerplatten einzudrücken, weil sich das Wasser gegenüber dieser überaus schnellen Verschiebungstendenz verhält, wie ein starrer Körper.

Es sei schließlich noch daran erinnert, daß beim Zerreißversuch der Prüfungsstab vor dem Fließen eine höhere Kraftaufnahme zeigt als dann, wenn die rasche Verschiebung der Teilchen gegen einander bereits eingesetzt hat (nach Beginn des Fließens). Besonders deutlich tritt diese Erscheinung auf bei Materialien, die hohe Festigkeitswerte haben, und dann, wenn die Beanspruchung rasch geschieht. Auch wenn man den Stab bis zum Fließen kommen läßt, entlastet und rasch wieder belastet, treten stets die geschilderten Spitzenerscheinungen der Kraftaufnahme ein. Die Analogie dieses Verhaltens damit, daß das Anschieben eines stehenden Wagens mehr Kraft erfordert, als das Weiterschieben eines bereits bewegten, fällt in die Augen. Es muß zu Beginn des Fließens den Teilchen eine Beschleunigung erteilt werden, während nachher nur der gleichförmige Bewegungszustand gegenüber den Widerständen aufrecht zu erhalten ist. Je rascher der Uebergang von der Ruhe zur gleichförmigen Bewegung stattfindet, je größer also die Beschleunigung ist, desto größer ist die Kraftaufnahme.

Die angeführten Tatsachen zeigen, daß eine rasche Verschiebung der Teilchen eines Werkstoffs größere Kraft erfordert, als eine langsame, daß sie aber eine Verkürzung des Wegs zur Folge hat, weil der Bruch bereits bei geringerer Dehnung eintritt. Die größere Kraftaufnahme erscheint so selbstverständlich, daß darüber nicht weiter zu sprechen ist. Soweit das Sinken der Dehnung durch kristallographische Aenderungen erklärt wird, führt es in das Gebiet der Hypothese und des lebhaften Streits von einander abweichender Auffassungen. Dieser Punkt soll deshalb, da er auch zur Durchführung des Themas nicht unbedingt erforderlich ist, übergangen werden. Nur nebenher sei erwähnt, daß sehr rasche Dehnung bereits vor Erreichen der Bruchgrenze viel häufiger zur Rißbildung führt als langsame Beanspruchung.

Die Wirtschaftlichkeit des Betriebes erfordert es, bei der Formgebung die Dehnung des Materials möglichst weitgehend auszunutzen und den Arbeitsvorgang in kürzester Zeit durchzuführen. Soweit dem Verfasser bekannt, wird bei der Konstruktion der verarbeitenden Maschinen, nie darauf Rücksicht genommen, daß mit steigender Arbeitsgeschwindigkeit die Dehnung sinkt. Ebensowenig ist es üblich, bei der Abnahme diejenige Dehnungsgeschwindigkeit vorzuschreiben, die der späteren Verarbeitung entspricht. Nicht selten treten Mißerfolge bei der Umstellung der Betriebe von der Kriegs- auf die Friedenswirtschaft dadurch auf, daß man glaubt, Maschinen nun für andere Werkstoffe benutzen zu können, wenn deren Festigkeitswerte nicht allzu stark von denen des ursprünglichen Materials abweichen. Hierbei wird außer Acht gelassen, daß die Festigkeitswerte beider Materialien nur für verhältnismäßig langsame Beanspruchung bekannt sind, und daß die Unterschiede bei höheren Geschwindigkeiten sich merklich vergrößern können.

Bei der Konstruktion der Arbeitsmaschine wie bei der Abnahme ist zu berücksichtigen, daß ein bestimmtes Maß der Dehnung nur dann erreicht werden kann, wenn eine gewisse Höchstgeschwindigkeit nicht überschritten wird. Systematische Untersuchungen über den Zusammenhang von Weg und Geschwindigkeit für die technisch wichtigen Metalle fehlen noch, trotzdem ein Bedürfnis der Technik dafür, wie aus dem vorher Gesagten hervorgeht, zweifellos vorhanden ist. Auch der Wissenschaft würden solche Untersuchungen wahrscheinlich wichtige Ergebnisse liefern durch Bestimmung der Kraft die notwendig ist, um bei gegebener Länge und Querschnitt eine bestimmte Beschleunigung zu erzeugen. Diese Konstante dürfte für verschiedene Stoffe charakteristisch sein, besonders stark wird sie durch Zusätze metalloider Art beeinflußt werden; wahrscheinlich ist ihre Empfindlichkeit groß genug, um in Abhängigkeit von der Temperatur Umwandlungen bestimmen zu lassen.

In vielen Fällen wird es schon jetzt möglich sein, die Abnahme dadurch zu erweitern, daß gleichzeitig mit den üblichen Messungen auch die Dehnungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Bei den meisten Materialprüfmaschinen wird sich der Weg des entsprechenden beweglichen Teils ohne große Umbauten auf ein gleichförmig bewegtes Papier aufzeichnen lassen, woraus sich ohne weiteres die Geschwindigkeit ablesen läßt. Weitgehende Aenderungen der Geschwindigkeit dürften freilich nur bei wenigen Maschinen möglich sein. Besteht Klarheit über die Geschwindigkeitsbeanspruchung bei der Verarbeitung, so kann die vorgeschlagene Erweiterung der Abnahmeprüfung einen großen Teil der dieser noch anhaftenden Unzulänglichkeiten verschwinden lassen. Gleichzeitig erhält der Erzeuger von Werkstoffen eine Untersuchungsmethode, die ihn befähigt, dem Gesichtspunkt einer größeren Bearbeitungsgeschwindigkeit Rechnung zu tragen.

Kurz vor Kriegsausbruch besprach Herr Professor Dr. Dr. Jng. e. h. Hans Goldschmidt mit mir die Einrichtung eines metallurgischen Labora-

toriums und wünschte einen zusammenfassenden Bericht darüber, weshalb ich für die Materialprüfmaschinen weitgehende Regulierbarkeit ihrer Geschwindigkeit verlangte. Wenn ich meinem hochverehrten früheren Chef diesen Bericht heute etwas verspätet vorlege, so verbinde ich damit meine herzlichsten Glückwünsche zum 60. Geburtstag und die Hoffnung, daß ihm in langen künftigen Jahren bei seiner Arbeit der Erfolg treu bleiben möge.

Ueber Phentriazole

von K. Elbs (Gießen).

Im Verlaufe ausgedehnter Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion von Nitrokörpern war bei den Nitroazokörpern ein eigenartiges Verhalten beobachtet worden. In schwachsaurer Lösung unterliegt zunächst die Azogruppe der Reduktion; Nitrobenzolazophenol wird beispielsweise gespalten in Aminophenol und Nitranilin:

$$HOC_6H_4N=NC_6H_4NO_2 \longrightarrow HOC_6H_4NH_2 + H_2NC_6H_4NO_2.$$

Dabei ist die Stellung der Nitrogruppe zur Azogruppe ohne Einfluß. In alkalischer Lösung verläuft die Reduktion ganz anders; bei p- und m-Nitroazokörpern wird erst die Nitrogruppe angegriffen und man erhält als Reduktionsprodukt zunächst Trisazokörper:

$$HOC_6H_4N=NC_6H_4NO_2 \longrightarrow HOC_6H_4N=NC_6H_4N-NC_6H_4N=NC_6H_4OH;$$

o-Nitroazokörper dagegen liefern unter Ringschließung Phentriazole (Pseudoazimide), also z. B. o-Nitrobenzolazophenol das Phenolphentriazol:

$$O_2NC_6H_4N=NC_6H_4OH \longrightarrow C_6H_4\!\left<\begin{smallmatrix}N\\|\\N\end{smallmatrix}\right>\!N\,C_6H_4OH.$$

Bei vorsichtiger, genau bemessener Reduktionswirkung, die ja bei elektrochemischer Reduktion leicht durchführbar ist, gelingt es meist, als Zwischenprodukte Phentriazoloxyde (Azimidooxyde, Aznitrosoverbindungen) zu fassen:

$$O^2NC_6H_4N=NC_6H_4N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4\!\left<\begin{smallmatrix}N\\|\\N{=}O\end{smallmatrix}\right>\!N\,C_6H_4N(CH_3)_2$$

o-Nitrobenzolazodimethylanilin — Dimethylanilinphentriazoloxyd

$$\downarrow$$

$$C_6H_4\!\left<\begin{smallmatrix}N\\|\\N\end{smallmatrix}\right>\!N\,C_6H_4N(CH_3)_2$$

Dimethylanilinphentriazol.

Gegen weitere Reduktion sind die Phentriazole sehr widerstandsfähig, und selbst an formierten Bleikathoden ist eine Wasserstoffaufnahme mit oder ohne Sprengung des Triazolringes weder in saurer noch in alkalischer Lösung zu erreichen.

Diazotiertes o-Nitranilin kuppelt mit Phenolen und Aminen meist sehr gut und die Eigenschaften der entstehenden o-Nitroazofarbstoffe sind für die Reingewinnung günstig. Schwierigkeiten treten nur bei

denjenigen Phenolen auf, die mit Diazoverbindungen mehrfach kuppeln, so daß ein Gemisch von schwer trennbaren Mono-, Dis- u. Trisazofarbstoffen sich bildet, wie bei der Kupplung mit Resorcin. Statt auf elektrochemischen Wege kann man die Nitroazofarbstoffe auch rein chemisch in schwach alkalischer Lösung mit Zinkstaub oder Aluminiumpulver zu Phentriazolen reduzieren; allerdings ist dann die Reingewinnung manchmal schwieriger als bei kathodischer Reduktion. Auf alle Fälle ist die Reduktion der leicht zugänglichen o-Nitroazofarbstoffe ein bequemer Weg zur Darstellung einer großen Anzahl von Homologen des Phenolphentriazols und Anilinphentriazols sowie der entsprechenden Karboxyl- u. Sulfonsäureabkömmlinge. Fast durchweg sind diese Stoffe farblos, gut kristallisierbar, in den üblichen Lösungsmitteln ausreichend löslich und recht beständig.

Die chemischen Eigenschaften der Phenole und Amine sind durch den Eintritt des Phentriazolkernes nicht stark verändert; der saure Charakter der Phenole wird etwas verstärkt, der basische der Amine etwas geschwächt. Die bekannte leichte Ersetzbarkeit von Wasserstoffatomen im Kern der Phenole und Amine ist fast unverändert erhalten geblieben; niemals tritt unter den gewohnten Bedingungen Substitution im Phentriazolkern ein. Nitrieren und Sulfonieren, Halogenisieren, Alkylieren und Acylieren, Kuppeln mit Diazoverbindungen verläuft fast wie bei den einfachen Phenolen und Aminen. Die eingehendere Untersuchung der zahlreichen Abkömmlinge bildet eine reizvolle Aufgabe, deren Bearbeitung vor dem Kriege in Angriff genommen, noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird.

Weissblechentzinnung, Chrom, Schienen-schweissung

(Aus den Jahren 1891—1896)

von Arnold Erlenbach (Wolfen).

Im Herbst 1891 nach Beendigung meiner Studien- und Assistententätigkeit trat ich bei der Firma Th. Goldschmidt in Essen als Chemiker ein. Die chemische Fabrik Th. Goldschmidt hatte in den Jahren 1889/91 aus wirtschaftlichen und örtlichen Gründen ihren Betrieb vom Planufer in Berlin nach Essen verlegt und befand sich unter tatkräftiger Führung in günstiger Entwicklung. Die Fabrik befaßte sich in der Hauptsache mit der Entzinnung der Weißblechabfälle auf elektrolytischem Wege, der Verarbeitung des so gewonnenen unreinen Zinns auf Zinnsalz Zinnchlorid und zinnsaures Natron, der Herstellung von Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Manganchlorür und Chlorzinklauge. Dr. Hans Goldschmidt unterstand u. a. die elektrolytische Weißblechentzinnung. Dieser Betrieb war für uns Chemiker von einer undurchdringlichen Mauer umgeben, und erst in späteren Jahren lüftete sich der Schleier dieses ängstlich gehüteten Geheimnisses. Solange die Entzinnung des Weißblechs mit Natronlauge ausgeführt wurde, ist Th. Goldschmidt die führende Firma im Inland und Ausland geblieben, und diese Weltstellung verdankt sie in erster Linie der ausgezeichneten technischen Leitung von Dr. Hans Goldschmidt und den zahlreichen von ihm im Betrieb eingeführten Verbesserungen. Durch das in späterer Zeit von Herrn Dr. J. Weber erfundene und zur Durchführung gebrachte, viel billiger arbeitende Chlorentzinnungsverfahren ist der elektrolytischen Entzinnung das Lebenslicht ausgeblasen worden. Bei der Ueberwindung technischer Schwierigkeiten in der Herstellung von weißem, festem Chlorzink unterstützte mich Dr. Hans Goldschmidt eifrig mit Rat und Tat. Ein Gleiches war auch bei Dr. Weber der Fall, welcher die bis dahin etwas zu laboratoriumsmäßig betriebene Darstellung der Phosphorpräparate in einen wirklichen Großbetrieb verwandelt und die hüttenmännische Reinigung des elektrolytischen Zinns durchgeführt hatte.

Das interessanteste Zusammenarbeiten setzte im Jahre 1894 ein. Die Gußstahlfabrik F. Krupp in Essen hatte großes Interesse

an der Herstellung eines kohlenstoffreien oder zum mindesten recht kohlenstoffarmen Chroms, und nachdem es ihr in langer und zäher Arbeit nicht geglückt war, diese Aufgabe zu lösen, wandte sie sich an Dr. Hans Goldschmidt. Die darauf hinzielenden Versuche wurden von Dr. Hans Goldschmidt und mir gemeinsam unternommen und mit solchem Eifer betrieben, daß die mittägliche Tischpause oft ein illusorischer Begriff blieb und der Arbeitsschluß am Abend recht weit hinausgezögert wurde. Die Versuche aus wasserfreiem Chromchlorid ergaben keine zufriedenstellenden Resultate, und es wurde daher auf die Veröffentlichungen von Bunsen aus dem Jahre 1854 zurückgegriffen. Bunsen war es gelungen, durch Elektrolyse von chromchloridhaltigem Chromchlorür an der Kathode dünne Bleche von metallischem Chrom zu erhalten. Zahlreiche Versuche mit unbeweglichen und Rührkathoden in ebener und zylindrischer Form unter Verwendung fließender Elektrolyten, bestehend aus Chromchlorürlösungen von niedriger bis hoher Konzentration, wurden unternommen, wobei metallisches Chrom in zusammenhängender Form erhalten wurde. Es ergab sich jedoch, daß ein solches Verfahren für die Herstellung im Großen nicht geeignet war.

Auf einer der von Hans Goldschmidt nach England unternommenen Reisen lernte dieser in London einen research chemist namens Vautin kennen, und bei dieser Gelegenheit ergab sich, daß Vautin ein Verfahren um Chrom herzustellen, besaß.

Hans Goldschmidt schickte mir eine Probe dieses Produkts von der Größe eines Zweimarkstückes ein. Es sollte reines Chrom sein; die von mir sofort vorgenommene Analyse ergab jedoch, daß es sich hier um eine Chrom-Aluminiumlegierung handelte, die noch beträchtliche Mengen Eisen und Silicium enthielt. Die Probe war aus Chromoxyd und Aluminium gewonnen. Nach Rückkehr von Dr. Hans Goldschmidt gingen wir mit außerordentlichem Eifer an die Lösung der Aufgabe, aus Chromoxyd und Aluminium reines Chrom herzustellen. Die Darstellung des für die Arbeit benötigten fein verteilten Aluminiums in Form von Gries machte keine Schwierigkeiten; aber viele, sehr viele Versuche waren nötig, ehe wir zu metallischem Chrom mit einem Chromgehalt von über 99% gelangten. Das Gemenge von Chromoxyd und Aluminium, wobei von ersterem ein kleiner Ueberschuß gegenüber der Theorie sich als notwendig erwies, wurde in hessische Tiegel eingestampft und diese, in Koks eingebettet, hoch erhitzt. Das Resultat war ein wechselndes. Manchmal enthielten die Tiegel einen Regulus von durch Silicium

stark verunreinigtem Chrom. Meist waren die Tiegelwände durchlöchert und der flüssige Inhalt ausgelaufen. Um die Einwirkung des Aluminiums auf die Kieselsäure der Chamottemasse auszuschalten, mußten die Tiegel ausgefüttert werden. Als bestes Futter hat sich Magnesia erwiesen, und dies Futter hat sich auch im Großbetriebe glänzend bewährt. Gelang es auf diese Weise, reines Metall zu erhalten, so war die in einem Tiegel hergestellte Menge doch sehr klein, umsomehr, da man die Reaktion nicht in der Hand hatte, und es recht häufig vorkam, daß der weißflüssige Inhalt aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Es mußte nun nach einem Verfahren gesucht werden, die Reaktion fest in die Hand zu bekommen und das Volumen der ausgekleideten Tiegel möglichst auszunützen. Nach mehrfachen Versuchen gelang es, die Reaktion in einem von außen nicht mehr geheizten Tiegel von einer Stelle aus einzuleiten, unter Anwendung einer sehr heißen, auf die Oberfläche der Mischung gerichteten Stichflamme, später unter Anwendung der als „Zündkirschen" bekannten Kugeln, bestehend aus Bariumsuperoxyd und Aluminium mit Magnesiumstreifen, welch letzterer mit einem gewöhnlichen Streichholz angezündet werden konnte. Hatte die Reaktion normal eingesetzt, so konnte durch Nachtragen von Preßkörpern aus Chromoxyd und Aluminium die Umsetzung weitergeführt werden, bis der Tiegel vollständig mit weißflüssiger Schmelze angefüllt war. Durch Umlegen der Tiegel ließ sich der erstarrte Inhalt nach dem Abkühlen entfernen und bestand aus einem Stück metallischen Chroms von großer Reinheit und erstarrter Tonerde, welche in den bei der Zusammenziehung der Schmelzmasse sich bildenden Hohlräumen flache prächtige Rubinkristalle von mehreren qcm Größe enthielt. Auf diese Weise wurden Reguli von 25—50 kg metallischem Chrom erhalten, die nebst anderen schwer schmelzbaren Metallen, wie Mangan, Titan, zahlreichen Legierungen der verschiedensten Metalle und Metalloide, soweit ich mich erinnere, erstmalig auf der Weltausstelung in St. Louis, beträchtliches Aufsehen erregten.

Die weiteren Arbeiten erstreckten sich auf die Gewinnung von Wolfram, Silicium, Bor etc. aus den Oxyden, und wo die Herstellung dieser Elemente für sich allein nicht gelang, wurden durch gleichzeitige Verwendung von verschiedenen Metalloxyden die verschiedenartigsten Legierungen mit Eisen, Kupfer, Chrom, Mangan, Nickel, Cobalt etc. erzeugt.

Um den einzureichenden Patentanmeldungen einen möglichst weiten Umfang zu geben, wurden zahllose Versuche unternommen,

die Oxyde durch Sulfide und das Aluminium ganz oder teilweise durch Magnesium zu ersetzen.

Die bei der Einwirkung von Aluminium auf Metalle entstehenden außerordentlich hohen Temperaturen ließen nach weiteren Verwendungen der Reaktion Umschau halten. Dies führte zu dem Thermitverfahren, welches zum Schweißen von Metallen, z. B. von Eisenbahnschienen, Rohren etc. sowie zur Ausbesserung fehlerhafter Gußstücke, diente. Während der Erfolg in der Herstellung schwer schmelzbarer Metalle und Legierungen unter Zuhilfenahme von Aluminium auf gemeinschaftliches Arbeiten von Hans Goldschmidt und mir zurückzuführen ist, stammt die Idee, die bei den oben genannten Reaktionen (bes. von Eisenoxyd mit Aluminium) auftretenden großen Wärmemengen zum Schweißen zu verwenden, von Hans Goldschmidt. Er hat sich späterhin, nach meinem Weggang, um die Ausarbeitung und Einführung des Thermitverfahrens die größten Verdienste erworben und den Weltruf der chemischen Thermo-Industrie begründet.

Wie schon eben angedeutet, gab ich im Sommer 1896 meine Tätigkeit bei Th. Goldschmidt in Essen auf, um, einer inneren Neigung folgend, mich der organischen Chemie zuzuwenden.

Es ist mir nicht leicht gewesen, dem mir lieb gewordenen Tätigkeitsfelde zu entsagen, und am schwersten fiel mir persönlich die Trennung von Dr. Hans Goldschmidt. Er verstand in so ausgezeichneter Weise anzuregen und wissenschaftlich zu begeistern, daß das Zusammenarbeiten mit ihm eine beständige Bereicherung bedeutete. Mein Gefühl der Anhänglichkeit und Verehrung für ihn hat sich in den seit meinem Weggange verflossenen 25 Jahren nicht geändert, und noch heute gedenke ich in herzlicher Dankbarkeit der schönen Zeit unseres gemeinsamen Zusammenarbeitens in den Jahren 1891—1896.

Zur Frage der Gewinnbarkeit des Titans auf aluminothermischem Wege[1])

von F. Foerster (Dresden) u. G. Grube (Stuttgart).

Versucht man, den natürlich vorkommenden Rutil dem Goldschmidt'schen aluminothermischen Verfahren zwecks Reduktion zu elementarem Titan zu unterwerfen, so zeigt sich, daß durch die übliche Zündung mit Baryumsuperoxyd und Magnesium der Rutil nicht zur Reaktion zu bringen ist.[2]) Man muß also ein energischeres Zündverfahren anwenden, indem man eine Zündmischung benutzt, welche eine höhere Reaktionstemperatur gibt, und indem man diese womöglich nicht nur an der Oberfläche des Reaktionsgutes bringt, sondern sie tunlichst durch die ganze Masse verteilt. In diesem Sinne vermag der Eisenthermit, also das Gemisch von Eisenoxyd und Aluminiumgries, gute Dienste zu leisten: man erhält auf solche Weise, wie H. Goldschmidt schon in einer seiner ersten Veröffentlichungen über seine Thermitverfahren angibt,[3]) Ferrotitan, z. B. mit 40% Titan. Will man nicht auf Legierungen des Titans, sondern tunlichst auf das Element hinarbeiten, so muß das aus der Betätigung der Zündmasse hervorgehende Reduktionsprodukt in die Schlacke übergeführt werden, wie es bei dem aus dem Baryumsuperoxyd hervorgehenden Baryumoxyd der Fall ist. In naheliegender Benutzung dieses von Goldschmidt[4]) klar hervorgehobenen Gedankens hat Kühne[5]) Kaliumchlorat oder Kaliumperchlorat zu diesem Zwecke angewandt. In seiner Patentschrift hat er auch das Titan als ein unter solchen Umständen auf aluminothermischem Wege in regulinischem Zustande gewinnbares Element bezeichnet. Inwiefern dies zutrifft, sollen die folgenden Versuche dartun.

Der benutzte Rutil hatte folgende Zusammensetzung:

$Ti\,O_2$	89,2 %
$Al_2\,O_3$	2,8 %
$Fe_2\,O_3$	1,8 %
$Si\,O_2$	7,7 %

---

[1]) Nach Versuchen, die im Jahr 1910 im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden ausgeführt wurden.

[2]) A. Stavenhagen u. E. Schuchard, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 909 (1902).

[3]) Z. Elektroch. **4**, 497 (1898).

[4]) Ebenda S. 495.

[5]) D. R. P. 179403 (1904). Die gleiche Maßnahme benützten auch L. Weiß u. O. Aichel (Lieb. Ann. **337**, 376 [1904]), indem sie für die Durchführung der Reduktion von Metalloxyden mit Hilfe von Ceritmetallen sich eines Zündgemisches von Baryumsuperoxyd, Kaliumchlorat und Aluminium bedienten.

Die Analyse wurde ebenso wie die seiner Reduktionsprodukte nach dem von L. Weiß und H. Kaiser[1]) beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Vermischt man etwa 1 Mol des als reines TiO_2 berechneten Rutils mit 1 Mol $KClO_3$ und der zur Bindung ihres Sauerstoffgehaltes erforderlichen Menge Aluminiumgries, so läßt sich die Masse mit einer gewöhnlichen Goldschmidt'schen Zündkirsche leicht zur Reaktion bringen. Der Vorgang verläuft glatt und kann ohne Explosionsgefahr mit Gemengen im Gesamtgewicht von etwa 1 kg in hessischen Tiegeln durchgeführt werden, die außen mit Draht umflochten und innen mit Magnesiumoxyd ausgekleidet sind. Das einzig Lästige ist die sehr starke Verdampfung des Chlorkaliums, durch welche, da sie äußerst rasch vor sich geht, ein dicker Qualm erzeugt wird, der auch durch gute Ventilation nicht zu bewältigen ist, so daß man in dem Raume, in welchem die Reaktion stattgefunden hat, erst einige Minuten nach ihrem Ablauf weiterarbeiten kann. Der Tiegelinhalt zeigt sich dann als eine geschmolzene Masse, an deren Boden der dichte, hellstahlgraue Regulus des titanhaltigen Reaktionsproduktes sich findet. Es kann leicht mechanisch von der Schlacke getrennt werden.

Um ein tunlichst weitgehend aus Titan bestehendes Produkt zu erhalten, wurde zunächst der aus etwa 1 Mol TiO_2 und 1 Mol $KClO_3$ bestehenden Mischung nur 70% des nach

$$3\,TiO_2 + 2\,Al \longrightarrow 3\,Ti + Al_2O_3$$
$$KClO_3 + 2\,Al \longrightarrow KCl + Al_2O_3$$

erforderlichen Aluminiums zugemischt, d. h. es wurden

300 g Rutil
500 g Kaliumchlorat
und 200 g Aluminium

zur Reaktion gebracht. Der dabei gewonnene, sehr schön einheitliche Regulus enthielt:

Ti 76%
Al (und ein wenig Fe) 10%
Si 10%

Der im Verhältnis zu dem des angewandten Rutils ziemlich hohe Siliciumgehalt rührt daher, daß der Chamottetiegel bei diesem Versuche nicht mit Magnesia ausgekleidet war und daher bei der Reaktion in Mitleidenschaft kam. Von Belang ist bei diesem Ergebnis die Tatsache, daß die Analyse einen Fehlbetrag von 4% gegen 100% aufweist, woran der Umstand, daß die kleinen Mengen Eisen nicht besonders bestimmt wurden, kaum etwas ändert. Nach den bisher über die Herstellung des elementaren Titans in der Literatur verzeichneten Erfahrungen[2]) lag es nahe, diesen Fehlbetrag auf einen Sauerstoffgehalt des erhaltenen Rohproduktes zurückzuführen.

---

[1]) Z. anorg. Ch. 65, 361 (1910).

[2]) Vergl. besonders L. Weiß u. H. Kaiser, Z. anorg. Ch. 65, 345 (1910).

Um diese Folgerung zu prüfen, wurde ein Versuch mit einem Aluminiumüberschuß angesetzt, nämlich mit 20% mehr als nach den stöchiometrischen Verhältnissen erforderlich gewesen wäre. So gelangten

240 g Rutil
400 g Kaliumchlorat
280 g Aluminium

zur Reaktion und ergaben einen Regulus mit

58,3%	Ti
34,2%	Al (und wenig Fe)
6,5%	Si
99,0%	

Der hierbei noch auftretende Fehlbetrag dürfte mindestens zum Teil der Vernachlässigung des Eisens bei der Analyse zuzuschreiben sein.

In ähnlicher Richtung bewegt sich das Ergebnis, wenn man die Chloratmenge auf 0,5 Mol $KClO_3$ für 1 Mol TiO_2 einschränkt und zugleich die Aluminiummenge auf 80% der für solche Mischung erforderlichen:

Aus
400 g Rutil
360 g Kaliumchlorat
200 g Aluminium

wurde ein Regulus erhalten mit

74,8%	Ti
13,8%	Al
3,3%	Fe
7,5%	Si
99,4%	

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung, nämlich

78,72%	Ti
14,21%	Al
3,79%	Fe
1,80%	Si
0,80%	C
99,32%	

fanden L. Weiß und H. Kaiser[1]) für ein unter Mitwirkung von Kaliumchlorat fabrikmäßig hergestelltes regulinisches Material.

Man kann also in der Tat ein mindestens annähernd sauerstofffreies Produkt erhalten; es ist das aber nur möglich, wenn eine nicht zu kleine Menge Aluminium in den Regulus übergehen kann.

Wie groß im anderen Falle der Sauerstoffgehalt der Masse werden kann, zeigt die Analyse eines ebenfalls der fabrikmäßigen Durchführung der Rutilreduktion entstammenden Materials:

---

[1]) A. a. O. S. 401.

74,3 %	Ti
7,5 %	Al
4,4 %	Fe
3,3 %	Si
89,5 %	

Hier, wo der Aluminiumgehalt nur etwa die Hälfte dessen der beiden letzterwähnten Proben beträgt, beläuft sich der Fehlbetrag auf 10 %, und die Substanz müßte, wenn in ihr ein Oxyd TiO angenommen wird, 40 % eines solchen enthalten. Dabei zeigt sie ein durchaus metallisches Aussehen und völlig gleichmäßiges Gefüge.

Alle diese Produkte sind von hellstahlgrauem Aussehen, sehr hart, aber spröde und von hoher chemischer Widerstandsfähigkeit. Von wässerigen Säuren werden sie kaum angegriffen, von starken Oxydationsmitteln, wie konzentrierter Salpetersäure oder Königswasser, in feingepulvertem Zustande nur langsam oxydiert.

Das Ergebnis dieser Versuche ist dahin zusammenzufassen, daß, wenn Rutil unter Mitwirkung eines eine sehr hohe Verbrennungswärme liefernden verschlackenden Zündmittels mit Aluminium nach dem Goldschmidt'schen Verfahren reduziert wird, kein reines Titan zu erhalten ist. Es entstehen stets mehr oder weniger Aluminium enthaltende Legierungen, in denen, wenn ihr Aluminiumgehalt 14 % erreicht oder übersteigt, das Titan lediglich in elementarer Gestalt enthalten ist. Je tiefer aber der Aluminiumgehalt unter dieser Grenze liegt, umsomehr zeigt sich bei der Analyse der Produkte ein Fehlbetrag gegen 100 %, der jedenfalls auf einem Gehalt an einem niederen Titanoxyd beruht; dieses bildet aber mit dem übrigen Titan und dessen in elementarer Form vorliegenden Begleitern Legierungen von rein metallischem, einheitlichen Aussehen.

Dieses Verhalten des Titans ist darum besonders bemerkenswert, weil das ihm im periodischen System benachbarte Vanadium sich nach den eingehenden Untersuchungen von O. Ruff und W. Martin[1]) ganz ähnlich verhält, insofern auch hier zwischen dem elementaren Vanadium und seinem niedrigsten Oxyde in flüssiger wie in fester Gestalt weitgehende Mischbarkeit besteht; hier konnten aus Vanadiumkarbid und Vanadiumtrioxyd Gemenge mit 16, ja mit 32 % Sauerstoff erschmolzen werden, deren Eigenschaften stetig in die der sauerstoffärmeren Reguli und später des reinen Vanadiums übergehen. Die Analogie dieser Erscheinungen mit den von uns bei den Versuchen zur aluminothermischen Gewinnung des Titans gemachten Beobachtungen ist eine wesentliche Stütze für unsere Schlußfolgerung, daß die bei den Analysen der aluminiumarmen Legierungen hervorgetretenen Fehlbeträge auf einem Oxydgehalt der erzeugten Titanreguli beruhen.

---

[1]) Z. angew. Ch. 25, 49 (1912).

Anregungen zum systematischen Ausbau der Thermitprozesse

von W. Guertler (Charlottenburg).

Alle unsere metallurgischen Reaktionen sind Reaktionen in heterogenen Systemen, und den Gesetzen der heterogenen Gleichgewichte unterworfen. Es handelt sich sehr oft um ganz einfache ternäre oder auch quaternäre Systeme, während die Betrachtung von Systemen streng genommen höherer Ordnung sich meist vermeiden läßt, wenn man die in geringfügiger Menge anwesenden und in den Hauptphasen völlig löslichen Unreinheiten zunächst einmal vernachlässigt. In der Gesamtheit der heterogenen Reaktionen der anorganischen Chemie sind die metallurgischen Prozesse dadurch charakterisiert, daß bei ihnen irgend ein nicht metallischer Körper und zwar die Verbindung eines Metalles A, mit einem Metalloid M, in einen metallischen, sei dieser ein reines Metall, A, oder eine Legierung verwandelt wird. Das an das zu gewinnende Metall gebundene Metalloid, M, wird durch Zuführung eines dritten Elementes, Z, welches seinerseits sowohl ein Metall, wie ein Metalloid sein kann, an dieses gebunden, sodaß das zuerst genannte Metall A in Freiheit gesetzt wird, oder sich mit dem dritten Zusatz, Z, legiert. Damit sind wir aber noch nicht am Ziel. Wenn wir beispielsweise Schwefel-Nickel mit Eisen zusammenschmelzen und dabei etwa eine Reaktion einsetzt, die zur Bildung von Schwefeleisen und Nickel führt, so ist damit an sich zunächst noch wenig gewonnen. Denn die etwa erhaltene zusammengeschmolzene Masse, in welcher uns das Mikroskop Nickelkristalle neben Schwefeleisen-Kristallen zeigen würde, gestattet uns noch nicht, das zwar als Kristallphase gewonnene aber m e c h a n i s c h an die anderen Reaktionsprodukte gebundene Nickel rein zu gewinnen. Mit der Umsetzung der angewendeten Elemente zu neuen Phasen ist uns noch nicht geholfen, selbst wenn diese Umsetzung in gewünschtem Sinne verläuft. Die erzielten Phasen müßten sich vielmehr von einander trennen lassen.

Sind die Phasen wie im vorliegenden Beispiel kristallin, so können wir versuchen, sie durch mechanische Mittel zu trennen, indem wir das erhaltene Produkt fein pulverisieren, und uns dann Unterschiede der einzelnen Kristallarten in ihren spezifischen Gewichten oder in ihrer Benetzbarkeit, oder in ihrer magnetischen Permabilität, zur Anwendung von Schlemmverfahren, Oelflotationen, Magnetscheidung usw. zunutze machen. Wir können auch chemische Trennungsmethoden anwenden, indem wir durch wässerige Säuren oder Alkali und dergleichen, durch Quecksilber oder oxydierenden Luftstrom usw., einen Bestandteil

zu entfernen trachten. Das ist das Verfahren der sogenannten Rückstandsisolation. Quantitativ sind diese Verfahren niemals.

Kaum besser sind die Verfahren, flüssige und kristalline Phasen von einander zu trennen. Filtration bei hohen Temperaturen ist eine schwierige Angelegenheit. Bei Amalgamen läßt sich zwar die flüssige Phase sehr leicht rein gewinnen, aber, die Krystalle durch Absaugen, Pressen, Zentrifugieren usw. von der Mutterschmelze gänzlich zu befreien, gelingt bei metallischen Substanzen niemals. Man kann ferner bei feuerflüssigen Suspensionen von Krystallen in einer Schmelze höchstens in vereinzelten Fällen, bei genügendem Unterschied der spezifischen Gewichte eine Anreicherung der Krystalle am Boden oder an der Oberfläche, und eine entsprechende Reinigung der Schmelze durchführen. Wirklich eine glatte Scheidung kriegen wir nur zwischen flüssigen Phasen und zwar auch nur dann, wenn dieselben infolge genügenden Unterschiedes ihres spezifischen Gewichtes sich in zwei getrennten Schichten übereinander absetzen. Wir können dabei zu dem Kunstmittel greifen, die eine oder andere Schicht durch einen Zusatz, welcher in der zweiten nicht löslich ist, nach Bedarf zu beschweren oder zu erleichtern, um die Absetzung zu befördern.

Für die Abscheidung eines Metalles A aus seiner Verbindung mit dem Metalloid M durch einen Zusatz Z war Vorbedingung, daß die Verwandtschaft zwischen Z und M größer ist, als zwischen A und M. Graphisch in bekannter Weise im Koordinatendreieck dargestellt, ergibt sich das in Bild 1 wiedergegebene Schema. Seien beispielsweise A und Z zwei Metalle, die mit dem Metalloid M, zum Beispiel Schwefel,

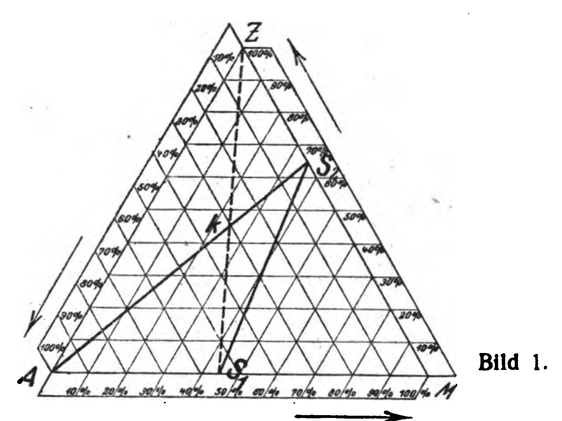


Bild 1.

je ein Sulfid bilden, (S_1 und S_2) so können nur entweder Mischungen von S_1 mit Z oder solche von S_2 mit A stabil sein. Von den beiden entsprechenden Verbindungslinien im Dreieck kann nur eine realisierbar sein; diese verhält sich dann wie ein binäres System, ebenso die Verbindungslinie zwischen den beiden Sulfiden. Beide zusammen teilen das Gesamtdreieck in drei Teildreiecke, in deren jedem diejenigen Phasen auftreten, die an den Ecken der Teildreiecke verzeichnet sind. Die Unter-

suchung desjenigen einen Mischungsverhältnisses, das dem Kreuzpunkt entspricht, klärt das gesamte System auf. Um die Reaktion rasch und vollständig verlaufen zu lassen, erhitzt man bis zu völligen Schmelzung des Systems.

Tritt nun dabei Zerfall in zwei Schichten ein, so ist nach dem Gesagten damit auch die zweite Vorbedingung eines glatten Ergebnisses gegeben. Solchen Zerfall in zwei Schichten haben wir nun fast ausnahmslos zwischen Metallen einerseits und Oxyden oder Halogeniden andererseits, weniger regelmäßig zwischen Metallen einerseits und den Metalloiden Selen und Schwefel andererseits, noch seltener gegenüber Arsen oder Phosphor, niemals gegenüber Kohlenstoff, Silicium und Bor. Darin liegt begründet, weshalb man in den meisten Fällen Oxyde oder Halogenide bei metallurgischen Reaktionen zur Gewinnung ihrer Metalle anderen Metalloidverbindungen vorzieht.

Tritt ein Zerfall in zwei Schichten ein, wie z. B. zwischen Metallen und Oxyden, wobei wir die flüssigen Metalle unter sich und ebenso die flüssigen Oxyde unter sich als mischbar annehmen, so lassen sich die Gleichgewichtsbeziehungen im Schema etwa durch die in Figur 2 gezogenen Strahlenbündel darstellen. Ein Ausgangsreaktions-

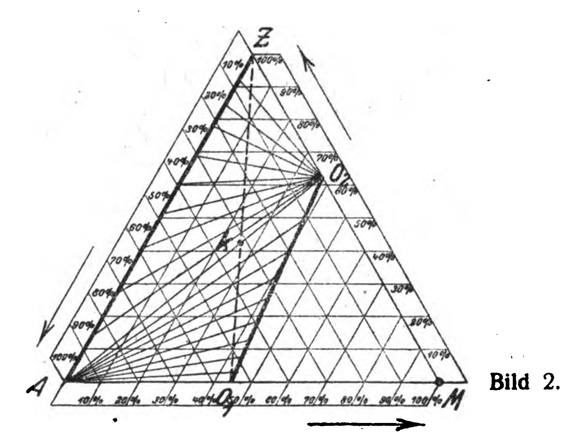


Bild 2.

gemisch von Z und O_1 liefert bei Mischungsverhältnissen, die zwischen Z und k liegen, Legierungen im Gleichgewicht mit dem einen Oxyd O_2, und umgekehrt zwischen k und O_1 oxydische Schlacken im Gleichgewicht mit dem Metall A.

Es würde nur der Untersuchung der wenigen Kreuzungspunkte solcher Systeme bedürfen, um sämtliche Elemente einer Anzahl von Verwandtschaftsreihen anzuordnen, von denen sich jede auf ein Metalloid, Schwefel, Sauerstoff, Chlor usw. bezieht, um dann für sämtliche unübersehbar vielen Kombinationen von vornherein den Reaktionsverlauf voraussagen zu können. Dazu ergänzend brauchen wir nach dem Gesagten eine Feststellung über die Mischbarkeit im flüssigen Zustande, worüber schon außerordentlich viele Daten gesammelt sind.

Nun waren bei diesen im Prinzip immer wieder gleichen Verfahren neue Schwierigkeiten aufgetreten, in dem Maße wie neue Elemente in die Metallurgie hineingezogen wurden, die einen sehr hohen Schmelzpunkt haben. Völlig geschmolzen aber muß die gesamte Reaktionsmasse sein, wenn die notwendige Schichtenabsetzung gelingen soll.

Hier brachte nun das von Goldschmidt entdeckte Thermitverfahren eine Lösung von ungeheurer Perspektive. Er kam auf den Gedanken, die notwendige hohe Temperatur durch die Reaktionswärme selbst erzeugen zu lassen, indem er bei Verwendung feingepulverter Reaktionsmischungen die Reaktion zu einem so schnellen Verlauf führte, daß die gesamte Reaktionswärme frei wurde, ehe sie Zeit fand, durch Wärmeabfluß und Strahlung sich zu zerstreuen. Die Reaktion ist naturgemäß nur dann möglich, wenn die Reaktionswärme genügt, um die ganze Masse zum Schmelzpunkt zu bringen, wozu wir die spezifische Wärme der reagierenden Bestandteile, die Schmelzwärme derselben und den Schmelzpunkt der am schwersten schmelzbaren in der Reaktion auftretenden Kristallphase wissen müssen. Die Reaktionswärme muß für die Metalle ihrer Verwandtschaftsreihe nach gegenüber den einzelnen in Betracht kommenden Metalloiden festgestellt werden, um den Betrag der Wärmequelle zu kennen. Für sehr hoch schmelzende Reaktionsgemische ist man auf sehr hohe Reaktionswärmen angewiesen. Wir haben außerdem Mittel, durch Beimischungen sie künstlich zu steigern oder auch umgekehrt durch sogenannten Reaktionsballast sie zu verringern. Bedenkt man, daß in jeder einzelnen Verwandtschaftsreihe (deren jede nach dem vorliegenden Metalloid eine andere Reihenfolge hat) nicht allein das nach seiner Affinität zu Sauerstoff an der Spitze stehende Element, sondern jedesmal eine ganze Anzahl im Stande ist, ein gegebenes Metalloxyd zu reduzieren, daß man ferner von den bis jetzt allein betrachteten ternären Substanzen die weiteren Kombinationen zu Reduktionen gemischter Oxyde, Chloride, Doppelsalze fortschreiten kann, so ergibt sich die ungeheure Fülle möglicher Aufgaben.

Um sie alle übersehen zu können, brauchen wir aber nur folgende eng begrenzte Zahl systematischer Feststellungen:

1. Mischungslücken in flüssigem Zustande zwischen den Metallen und ihren Metalloidverbindungen.

2. Reihenfolge der Verwandtschaft der Metalle zu den Halogenen, Sauerstoff und, soweit Systeme in Frage kommen, zu Schwefel und Selen.

3. Schmelzpunkte der reinen Metalle und ihrer Metalloidverbindungen.

4. Spezifische und Schmelzwärme derselben.

Sollte es nicht eine dankbare Aufgabe für weite technische Kreise sein, die notwendigen Mittel zur Verfügung zu stellen, um durch systematische Feststellung der oben genannten Zahlenreihen in verhältnismäßig kurzer Zeit das ganze weitausgedehnte Problem der Thermitreaktionen vollständig zu bewältigen?

Ueber den Widerstand von Gläsern gegen den Angriff von Wasser

von Gustav Keppeler (Hannover).

Ueber die Widerstandsfähigkeit von Gläsern gegen chemische Einwirkungen, vor allem gegen den Angriff von Wasser, sind im Laufe der letzten Jahrzehnte eine große Anzahl von Untersuchungen[1]) angeführt worden. Die meisten von ihnen befassen sich damit, Methoden für die Untersuchung der Beständigkeit auszubilden, in der Praxis hergestellte Gläser zu analysieren und ihre Beständigkeit zu prüfen (Weber, Kohlrausch, Mylius und Förster). Die Auswahl von Zusammensetzungen wird durch die Verwendung praktisch erschmolzener Gläser verhältnismäßig eng und es wird schwer, allgemeine Schlüsse über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung der Gläser und ihren chemischen Eigenschaften zu ziehen. Experimentaluntersuchungen, die systematisch mit größeren Unterschieden in der Zusammensetzung den Einfluß auf die Löslichkeit studierten, sind nur wenige vorhanden, streng genommen nur zwei: Schwarz zeigte an Alkalikalkgläsern, in denen gleiche Mole von Alkali und Kalk mit wechselnden Kieselsäuremengen enthalten war, daß die Abgabe von Alkali an Wasser mit wachsender Kieselsänre stark abfällt und bei 6 Mol SiO_2 auf 1 Mol $Na_2O + 1$ Mol CaO so gering wird, daß man ein praktisch brauchbares Glas erhält. Mylius und Förster bewiesen, daß bei Gläsern, in denen das Verhältnis der Summe von Alkali + Kalk zu Kieselsäure mit 2:6 gleich blieb, aber das Verhältnis von Alkali und Kalk wechselte, eine ausreichende Widerstandsfähigkeit erst dann erreicht wurde, wenn 1 Mol Alkali neben 1 Mol Kalk zusammen mit 6 Mol SiO_2 vorhanden war. Diese Erkenntnis kam schon früher in der sogenannten Normalformel $\overset{I}{R}_2O + \overset{II}{R}O + 6\ SiO_2$ zum Ausdruck. Es ist aber auch möglich, andere Verhältnisse von Alkali zu Kalk zu wählen, wenn diesem Verhältnis entsprechend der Kieselsäuregehalt gewählt wird, und zwar müssen bei höherem Alkaligehalt mehr als 6 Mol SiO_2 angewandt werden, bei höherem Kalkgehalt umgekehrt. Tscheuschner hat diese Verhältnisse in eine Formel gebracht, die gestattet, für Kalknatronsilikatgläser die Zusammensetzungen zu berechnen, die chemisch beständige Gläser bei wechselndem Gehalt von CaO und Na_2O ergeben. Sie lautet:

$$z = 3\left(\frac{x^2}{y} + y\right),$$

worin z die Anzahl Mole SiO_2, x die Mole Natron und y die Mole Kalk bezeichnen.

---

[1]) Betr. Literaturübersicht, siehe Dralle, Die Glasfabrikation, sowie Zschimmer in Dölter's Handbuch der Mineralchemie.

Tscheuschner glaubte, für sämtliche Alkalikalksilikatgläser die Zusammensetzung der chemisch beständigen Kombinationen nach der genannten Formel errechnen zu können. Das ist nicht zutreffend. Entgegen der noch vielfach in Chemikerkreisen herrschenden Ansicht sind Kaligläser chemisch weniger widerstandsfähig, wie Natrongläser, die nach gleichen Molekularverhältnissen zusammengesetzt sind. Ich empfahl deshalb, Kalikalksilikatgläser nach der Formel: $z = 4\left(\frac{x^2}{y} + y\right)$ zu berechnen. Körner hat dann an einer großen Anzahl von Analysen guter Gläser gezeigt, daß bei Gläsern, die Natron und Kali enthalten, die proportionale Berücksichtigung beider Formeln entsprechend dem Gehalt an Natron und Kali zu chemisch beständigen, in der Praxis erprobten Kombinationen führt.

Dies sind durchaus empirische Formeln; aber sie sind doch für die Praxis von der größten Bedeutung, weil sie gestatten, die Zusammensetzung der am häufigsten und in großen Massen erschmolzenen Alkalikalksilikatgläser unbeschadet der chemischen Widerstandsfähigkeit anderen Verhältnissen, wie der Hervorbringung bestimmter Eigenschaften, dem örtlichen Preis von Rohmaterialien und Kohle u. s. f. anzupassen. Gleichartige, den praktischen Bedürfnissen gerecht werdende Formeln für Gläser anderer Zusammensetzung existieren nicht, obschon die moderne Glastechnik eine überaus große Anzahl von Oxyden für ihre Schmelzen herangezogen hat und die chemische Widerstandsfähigkeit eine der wichtigsten Eigenschaften der Gläser ist, ohne deren Vorhandensein ein Glas praktisch nicht brauchbar ist. Es erscheint deshalb von Bedeutung, bei der Zusammenstellung von Gläsern Richtlinien von allgemeiner Bedeutung zu haben, die chemisch widerstandsfähige Gläser der verschiedensten Zusammensetzung erschmelzen lassen. Das Glas ist bekanntlich eine tief unterkühlte Flüssigkeit, deren Zähigkeit infolge der starken Unterkühlung ungeheuer groß, gleich der von festen Körpern geworden ist. Das Glas ist eine starre Flüssigkeit. In ihm sind die Eigenschaften des Schmelzflusses, aus dem es entstand, erhalten. Es ist anzunehmen, daß in diesem Schmelzfluß thermische Dissoziationen stattfinden, daß vorhandene Silikate zersetzt sind, daß freie Oxyde neben den unzersetzten Silikaten, Borosilikaten, Aluminosilikaten u. s. f. auftreten. Die freien Oxyde dürften, sofern sie überhaupt wasserlöslich sind, größere Löslichkeit besitzen, als ihre in Frage kommenden Salze. Tritt nun eine Glasoberfläche in Berührung mit Wasser, so werden an dieser Oberfläche in erster Linie die in ihr befindlichen löslichen freien Oxyde gelöst werden. Sekundär können die Oxyde lösend wirken. Die Menge der von Wasser aus einem Glase unter bestimmten Bedingungen gelösten Substanzen wird also abhängen 1. von der Menge der ungebunden im Glase vorhandenen wasserlöslichen Oxyde, 2. vom Grade der Wasserlöslichkeit der Oxyde.

Für die Richtigkeit dieser Regeln liegt ein exakter Beweis nicht vor. Daß das freie Oxyd die vermutete Rolle spielt, kann man aus der Tatsache schließen, daß die Steigerung des Kieselsäuregehaltes, also die Zurückdrängung der thermischen Dissoziation, die Löslichkeit verringert. Für den Einfluß der Löslichkeit des im Glase eingeschmolzenen Oxydes auf die Wasserbeständigkeit des Glases selbst sind nur wenig Anhaltspunkte vorhanden: Die geringe Beständigkeit alkalireicher Gläser, die höhere Zersetzlichkeit von Gläsern, in denen Natron durch äquivalente Mengen Kali ersetzt sind. Es scheint nicht unwichtig für diese Auffassung, die in Dralle's Handbuch der Glasfabrikation 1910 zuerst dargelegt wurde, weitere Beweisstücke zu geben. Ich habe zu diesem Zwecke eine Reihe von Natronbarytsilikat- und Natronstrontiansilikatgläsern schmelzen und auf ihre Wasserbeständigkeit untersuchen lassen. Als Maßstab für die Beständigkeit dient die Menge der Glasbestandteile, die unter bestimmten für alle Versuche gleichartigen Bedingungen vom Wasser gelöst werden. Obwohl diese Bestimmung mehr eine rohe Messung der Geschwindigkeit des Lösungsvorganges darstellt, ist im folgenden vielfach kurz von der „Löslichkeit“ des betr. Glases gesprochen. Eine Löslichkeit im engeren physikalischen Sinne ist das natürlich nicht.

Die Versuche wurden möglichst in gleicher Weise, wie die Untersuchung von Mylius und Förster über die Natron- und Kalikalkgläser, ausgeführt. Die in Versuchstiegeln — wegen der schlechten Gasverhältnisse im Brenner eines Spiegelglasofens — geschmolzenen Gläser wurden zerkleinert. Um für alle Versuche gleiche Korngröße zu erhalten, wurden die Gläser durch zwei Siebe mit 100 bezw. 71 Maschen pro qcm abgesiebt und das zwischen den beiden Sieben bleibende Material zum Versuch herangezogen. Um gleiche Oberfläche zu erhalten, wurden für die Versuche gleiche Raummengen verwandt und zwar die 20 g Jenenser Normal Thermometerglas vom spez. Gew. 2,584 entsprechende Menge. Um die entsprechenden Gewichte berechnen zu können, wurde das spez. Gew. der Versuchsgläser im Pyknometer unter frisch destilliertem Toluol *) bestimmt. Die so bestimmte Menge Glaspulver wurde in einem mit silbernem Rückflußkühler versehenen Kolben aus Jenenser Glas, der vorher tagelang ausgekocht war und beim Vorversuch ohne Glaspulver 2 mg Lösliches ergab, 5 Stunden im siedenden Wasserbad gekocht. Die Flüssigkeit wurde dann abfiltriert, 60 ccm davon in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wurde bei 500° scharf getrocknet und gewogen. Außerdem wurde im Gelösten SiO_2, BaO bezw. SrO bestimmt.

Die Analyse der zu den Versuchen verwandten Glasschmelzen ergaben folgende Zusammensetzung:

*) Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß der Brechungsindex des Wasserglases der Zusammensetzung $2\,Na_2O \cdot 6\,SiO_2$ mit dem des Toluols übereinstimmt. Beim Uebergießen des Glaspulvers mit Toluol entsteht deshalb nach Beseitigung der Luftblasen der Eindruck, als ob das Glas in Toluol restlos gelöst sei.



A. Barytgläser

Nr. der Schmelze	% SiO_2	% Na_2O	% BaO	% $Al_2O_3Fe_2O_3$	auf 6 Mol SiO_2 Mol Na_2O	auf 6 Mol SiO_2 Mol BaO
1	73.7	22.5	—	4.0	1.86	—
2	69.6	19.3	7.6	3.8	1.68	0.26
3	67.5	16.2	14.2	2.43	1.44	0.62
4	63.9	13.2	20.1	3.14	1.26	0.74
5	62.2	9.6	25.6	2.85	0.96	0.97

B. Strontiangläser.

Nr. der Schmelze	% SiO_2	% Na_2O	% SrO	% $Al_2O_3Fe_2O_3$	auf 6 Mol SiO_2 Mol Na_2O	auf 6 Mol SiO_2 Mol SrO
6	69.64	22.03	5.09	3.47	1.92	0.26
7	70.—	17.71	9.88	2.73	1.50	0.49
8	68.—	14.75	15.69	1.65	1.32	0.80
9	66.73	11.83	19.58	1.94	1.12	1.02

Die Zusammensetzung dieser Gläser weicht z. T. nicht unerheblich von der beabsichtigten Formel 2 Na_2O . 6 SiO_2; 1.75 Na_2O . 0.25 BaO . 6 SiO_2 u. s. f. ab. Das hat seinen Grund z. T. in der bei der Schmelzhitze eintretenden Verflüchtigung von Natron. Ferner wird beim Nachgeben von Gemenge etwas davon verweht und schließlich wird in dem kleinen Schmelztiegel verhältnismäßig viel Ton an den Wandungen gelöst.

Bei den oben geschilderten Lösungsversuchen werden nun folgende Resultate erhalten:

Nr. der Schmelze	BaO	spez. Gew.	g angewandt	Summe des Gelösten mg	Im Gelösten SiO_2	Im Gelösten Na_2O	Im Gelösten BaO bzw. SrO
1	1.86 : 0.0	2.449	18.955	**5 800**	4250.—	1466.—	—
			A. Barytgläser.				
2	1.68 : 0.26	2.598	20.108	**3 820**	2735.6	970.—	51.1
3	1.44 : 0.62	2.739	21.200	**414.6**	236.—	168.—	Spuren
4	1.26 : 0.74	2.777	21.494	— durch Verunreinigung des Glases mit Lehm gestört —			
5	0.96 : 0.97	2.947	22.810	**134.2**	25.6	109.—	Spuren
			B. Strontiangläser.				
6	1.92 : 0.26	2.585	20.018	**2 597**	1837.—	716.2	19.1
7	1.50 : 0.49	2.635	20.395	**158.7**	60.6	98.1	Spuren
8	1.32 : 0.80	2.738	21.192	**58.3**	23.7	34.6	nicht nachweisbar
9	1.12 : 1.02	2.795	21.633	**30.9**	13.4	17.5	" "

Aus dem Vergleich der vorstehenden Zahlen ergibt sich, daß die „Löslichkeit“ von Barytgläsern durchweg größer ist als die von Strontiangläsern, die in den gleichen Molekularverhältnissen zusammengesetzt sind. Die Summe des Gelösten verhält sich

bei den Gläsern 6 und 2 wie 1 : 1,47
„ „ „ 7 „ 3 „ 1 : 2,7
„ „ „ 9 „ 4 „ 1 : 4,3

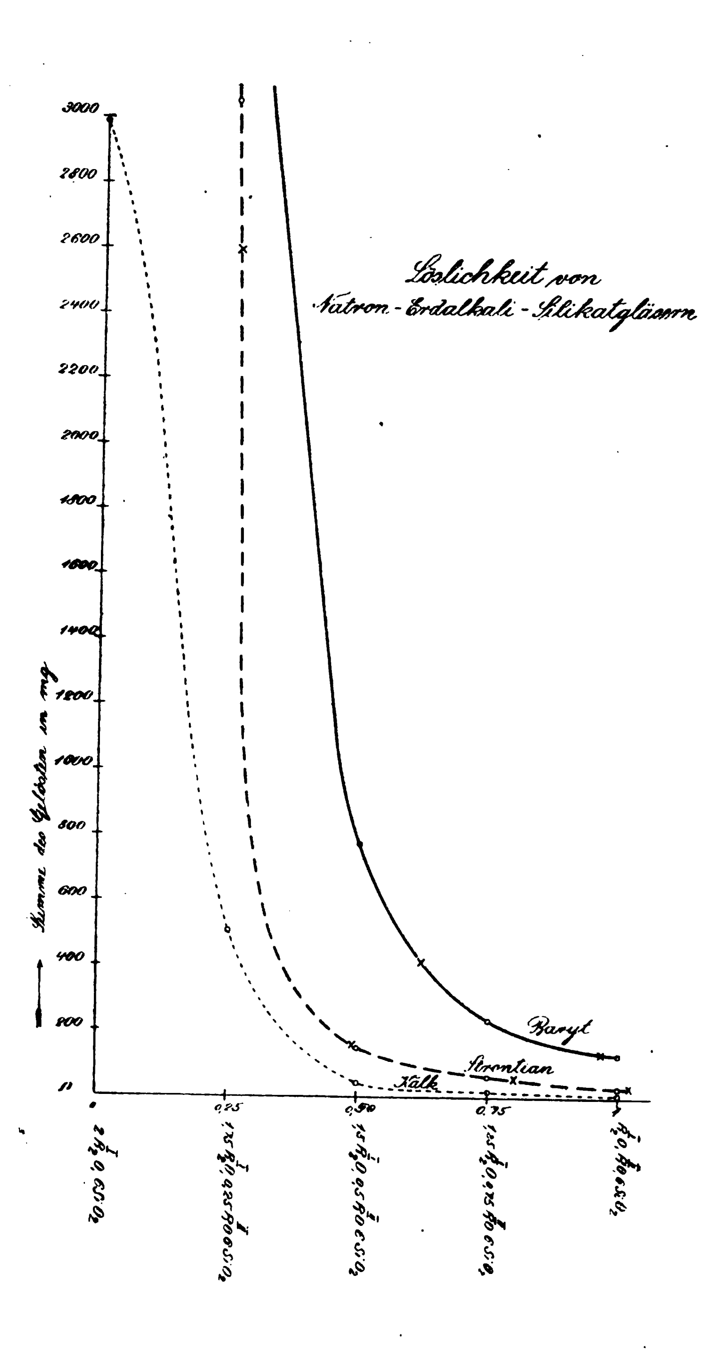
Die höhere „Löslichkeit“ der Barytgläser tritt umso stärker hervor, je mehr Erdalkali an die Stelle von Natron tritt. Vergleicht man die eigentliche Löslichkeit der reinen Oxyde, so ergibt das Verhältnis der Löslichkeit von Strontian zu Baryt einen Wert von 1 : 5,1. Es scheint also, daß im Glase selbst das Verhältnis der Löslichkeiten sich mit steigendem Gehalt an Baryt bzw. Strontian dem Löslichkeitsverhältnis der reinen Oxyde nähert.

Die Versuche von Mylius und Förster sind nicht ohne weiteres zum Vergleich heranzuziehen. Es gelang uns nicht, Siebe der gleichen Maschenweite zu erhalten, wie sie von den beiden genannten Forschern verwandt wurden. Infolgedessen weicht die Teilchengröße und damit die im Versuch verwandte Oberfläche von einander ab. Während sie die gleiche Glasmenge durchschnittlich in 7500 Körnern zur Anwendung brachten, hatten wir nur durchschnittlich 4000. Es ist auffallend, daß trotzdem das in beiden Untersuchungen erschmolzene Natronwasserglas der Zusammensetzung $2\,Na_2O \cdot 6\,SiO_2$ bei Mylius und Förster eine viel geringere Löslichkeit hatte, wie bei unseren Versuchen, 2987 mg gegen 5800 mg. Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, konnte nicht aufgeklärt werden. Es scheint aber beinahe, als ob der höhere von uns erhaltene Wert sich besser in den Rahmen der anderen Bestimmungen einfügen wollte.

Trotz dieser Unstimmigkeit dürfte ein Vergleich mit dem Mylius-Förster'schen Werten nicht unlohnend sein. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

„Löslichkeit“
der Natronkalkgläser nach Mylius und Förster.

Nr.	auf $6\,SiO_2$ $\frac{Na_2O}{CaO}$	spez. Gew.	g angewandt	Summe des Gelösten	Im Gelösten	
					SiO_2	Na_2O
10	2 : 0	2,453	18,979	2987	2144,7	842,4
11	1,75 : 0,25	2,453	18,979	507,6	303,9	202,8
12	1,5 : 0,5	2,471	19,118	42,4	8,1	34,3
13	1,25 : 0,75	2,489	19,257	17,4	5,9	11,5
14	1 : 1	2,505	19,381	7,4	3,2	4,2


Löslichkeit von
Natron-Erdalkali-Silikatgläsern
Baryt
Strontian
Kalk
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0,25
0,50
0,75
1

Vergleicht man mit diesen Werten die unseren, so ergibt sich das Verhältnis:

	bei den Gläsern	2 u. 11	3 u. 12	5 u. 14
a)	$\frac{\text{Gelöstes beim Barytglas}}{\text{Gelöstes beim Kalkglas}}$	1 : 7,5	1 : 10	1 : 18

	bei den Gläsern	6 u. 11	7 u. 12	8 u. 13	9 u. 14
b)	$\frac{\text{Gelöstes beim Strontianglas}}{\text{Gelöstes beim Kalkglas}}$	1 : 5,1	1 : 3,7	1 : 3,3	1 : 4,2

Die Löslichkeit der freien Oxyde ist in 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur für:

Ba O	2890 mg
Sr O	570 mg
Ca O	126 mg

Die Löslichkeiten verhalten sich also bei

$$CaO : BaO = 1 : 23$$
$$CaO : SrO = 1 : 4,5$$

Trotz der Tatsache, daß die Versuche für die Kalkgläser einerseits, für die Baryt- und Strontiangläser anderseits nicht unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt sind, sehen wir auch hier das Verhältnis der „Löslichkeit der Gläser" sich beim Höchstgehalt an Erdalkali dem Verhältnis der eigentlichen Löslichkeit der freien Oxyde nähern.

Weiter ist beachtenswert: Mylius und Förster haben in ihren Lösungsrückständen nur SiO_2 und Na_2O bzw. K_2O bestimmt. In unseren Lösungsrückständen der weicheren Gläser konnte auch Erdalkali nachgewiesen werden. Auch dies Ergebnis spricht für die Richtigkeit der Anschauung, daß die Wasserlöslichkeit der in ein Glas eingeschmolzenen Oxyde von bestimmendem Einfluß auf die chemische Widerstandsfähigkeit eines Glases ist.

Diese Verhältnisse zeigen sich deutlich auch in dem graphischen Ueberblick (S. 45) über die Werte, der in der beiliegenden Kurve gegeben ist.

Für Erdalkalinatrongläser, die nach gleichen Molekularverhältnissen zusammengesetzt sind, scheint also die Regel sich zu bewahrheiten, daß die Zersetzlichkeit der Gläser einigermaßen parallel geht der Wasserlöslichkeit der Oxyde, die in das Glas eingeschmolzen sind. Den Beweis genauer zu führen, ist bei der Kompliziertheit der vorliegenden Systeme ungemein schwer. Immerhin dürfte mit der aufgestellten Regel ein Weg gewiesen sein, die Wasserbeständigkeit von Gläsern von einem allgemeinen Gesichtspunkte betrachten und bearbeiten zu können.

Die Versuche werden fortgesetzt. Ich versäume nicht, Herrn Dipl.-Ing. Th. Heyser für die mühevolle Durchführung der Untersuchungen meinen besten Dank zu sagen.

Brandbombe und Unterwasserdrachen

von O. Matter (Köln).

Als in den ersten Tagen nach Kriegsausbruch der Entschluß der Entente bekannt wurde, die grausamste aller Waffen — den Hunger — nicht nur gegen die Kämpfer der Mittelmächte, sondern auch in rücksichtsloser Weise gegen Wehrlose anzuwenden, war die deutsche Heeresleitung gezwungen, auch von ihrer Seite Kampfmittel zu ergreifen, die kurz vorher noch als barbarisch und unmenschlich verschrieen waren. Besonders schwierig gestaltete sich ein Angriff auf das meerumschlungene England mit seiner weltbeherrschenden Flotte. Außer der Unterseebootwaffe erschien der Luftangriff durch Luftkreuzer und Flugzeuggeschwader als das wirksamste Mittel. Bei dieser Kampfesweise konnte nur leichte und kompendiöse Abwurfmunition mit einer nachhaltigen Zerstörungswirkung in Frage kommen. Naheliegend war die Anwendung einer leichten, sicher wirkenden Brandbombe. Ueber diese Munitionsart verfügten jedoch die deutschen Streitkräfte am Anfang des Krieges nicht. Als diese Notwendigkeit vorlag, sah sich das Reichsmarineamt gezwungen, erst Versuche vorzunehmen und entsandte zu diesem Zwecke einen erfahrenen Fachmann auf dem Gebiete des Feuerlöschwesens nach dem Schießplatz in Wahn, um an einem eigens zu diesem Zwecke nach Art der englischen Wohnhäuser dort zugerichteten Versuchsobjekt die Munitionsart von sicherster Wirkung zu erproben. Die ersten dortigen Versuche zeigten aber schon die große Schwierigkeit, ein Gebäude, das lediglich Hausgerät ohne gleichzeitige Anhäufung von leicht brennbarem Material enthält, durch Bewerfen mit Brandmunition durch das Dach sicher in Brand zu setzen.

Zur Lösung dieses Problems wurden drei bedeutende Firmen, darunter auch die Th. Goldschmidt A.-G. herangezogen. Professor Dr. Hans Goldschmidt, der insbesondere dieses Gebiet bearbeitete, löste das Problem in eleganter Weise, indem er eine Brandbombe schuf, bei der ein in Metallumhüllung befindlicher flüssiger, leicht brennbarer Kohlenwasserstoff durch ein aluminothermisches Gemisch möglichst rasch auf hohe Temperatur gebracht wird. Hierdurch schmilzt zunächst der Brennstoffbehälter auf, wodurch der Inhalt ausfließt und durch die weißglühende Thermitmasse unter Selbstentzündung und unter Schaffung eines großen Brand-

herdes verdampft. Zur Verhütung des zu schnellen Austrittes der Flüssigkeit und zum Schutze des Behälters beim Auftreffen am Ziel ist die Bombe auf der ganzen Außenfläche mit einem harzimprägnierten Hanfzopf fest umwickelt. Diese Brandbombe, die noch mit einem Aufschlagzünder für das aluminothermische Gemisch ausgerüstet ist, hat sich beim Gebrauche im Felde sehr bewährt; infolge ihres geringen Gewichtes und ihrer Schußsicherheit bei gleichzeitiger einfachster Handhabung kann sie von Luftschiffen und Flugzeugen unbedenklich in großer Zahl mitgenommen werden.

Nicht geringes Verdienst um die Lösung dieses Problems gebührt dem Sachverständigen des Reichsmarineamtes, Freiherrn C. von Moltke, der zuerst die Anwendung eines flüssigen Brennstoffes von niedrigem Flammpunkt für das Zustandekommen einer nachhaltigen Brandwirkung als unerläßlich bezeichnete und der stets unermüdlich bestrebt war, Anregungen zur Verbesserung der Wirkung und zur Vereinfachung der Konstruktion zu geben.

Außer dieser Errungenschaft auf dem Gebiete des Luftkampfes ist Professor Goldschmidt an dem Zustandekommen eines nicht weniger wichtigen Kampfmittels im Unterwasserkampf, das sich ebenfalls erst im Laufe des Krieges einbürgerte, hervorragend beteiligt. In den ersten Kriegsjahren konnten feindliche U-boote in die Nord- unb Ostsee vorstoßen und sich der Verfolgung durch die deutsche Küstenverteidigung dadurch entziehen, daß sie sich im Falle der Gefahr auf den Meeresboden legten. Betrug die Tiefe über 30 Meter, so war dem U-boot mit keiner Waffe erfolgreich beizukommen. Die deutsche Küstenabwehr versuchte nun, durch Anwendung eines mit Sprengstoff geladenen Unterwasserdrachens, der mittelst einer langen Trosse an ein schnellfahrendes Boot angeschlossen und in jeder gewünschten Tiefe gehalten werden konnte, getauchte U-boote manövrierunfähig zu machen. Die größte Schwierigkeit an diesem Unterwasserdrachen bot der Zünder, der schon beim leichtesten Anstoß des Drachens in jeder Lage ansprechen mußte, ohne aber beim schnellen Streichen durch bewegtes Wasser zu reagieren. Als Professor Goldschmidt von diesem Problem Kenntnis erhielt, brachte er mit seinen Mitarbeitern folgende einfache und sehr sinnreiche Konstruktion heraus, die allen Anforderungen entsprach. In einer zylindrischen Metallhülse befinden sich hintereinander lose drei Kugeln aus gehärtetem Stahl. In der Ruhelage sind sie derart angebracht, daß sie den kleinsten Raum in der Hülse einnehmen. Erfährt aber die Hülse einen Stoß, gleichgültig in welcher Richtung, so

stoßen die elastischen Kugeln gegen einander und geben den Stoß in axialer Richtung weiter, durch welchen Impuls ein elektrischer Stromkreis geschlossen und dadurch die Sprengkapsel der Ladung zur Zündung gebracht wird. Eine solche Einrichtung kann selbstredend keine großen Sprengstoffmengen aufnehmen, weil die Schwimmfähigkeit sonst beeinträchtigt oder aufgehoben würde. Immerhin genügt die an dem Unterwasserdrachen angebrachte Sprengladung, um die Periskopeinrichtung eines in der Nähe des Explosionsherdes befindlichen U-bootes unbrauchbar zu machen.

Aspochin

($C_{38} H_{38} N_2 O_9$)

von Oscar Neuss (Charlottenburg).

Im Frühjahr 1918 trat mit großer Vehemenz die Epidemie der „Spanischen Krankheit" auf, die bald als Grippe erkannt wurde. Die Therapie war der plötzlich einsetzenden Epidemie gegenüber anfangs ziemlich ratlos. Die Acetylsalicylsäure bildete das fast ausschließliche Mittel, das gegen diese heimtückische Krankheit zur Anwendung kam.

Professor Dr. Hans Goldschmidt versprach sich etwas von einer kombinierten Chinin- und Acetylsalicylsäurewirkung. Jedenfalls schienen ihm Versuche dieser Kombination erprobenswert, zumal festgestellt wurde, daß merkwürdigerweise diese Kombination der Pharmazie nicht bekannt war. Die beiden den Einzelkomponenten zukommenden spezifischen Eigenschaften konnten allerdings in Kombination therapeutisch auch eine gänzlich verschiedenartige Auswirkung zeigen.

Der Anregung Goldschmidts im Herbst 1918 folgend, wurde die Darstellung eines entsprechenden Präparates versucht. Einfache Verbindungen zwischen Salicylsäure und Chinin bestanden bereits. Infolge des hohen Molekulargewichtes des Chinins charakterisierten sich die betreffenden Körper zumeist als Chininpräparate mit untergeordneter Salicylsäurewirkung. So wies das Salochinin der Elberfelder Farbwerke 72,5 % Chinin- und nur 27,5 % Salicylsäurerest auf. Die veresterungsfähige OH-Gruppe des Chinins einerseits und der Alkaloidcharakter des Chinins andererseits boten die Möglichkeit zwei Acetylsalicylsäurereste einzuführen, sodaß das fertige Produkt, das Aspochin, mehr als die Hälfte (51,6 %) Acetylsalicylsäurerest und 48,4 % Chininrest aufwies.

Zur Darstellung des Aspochins wurde Acetylsalicylsäure in das Säurechlorid übergeführt.[1]) Die bimolekulare Menge Chinin wurde mit der molekularen Menge Acetylsalicylsäurechlorid in Chloroform vereinigt. Die Bildung des Esters erfolgt unter erheblicher Wärmeentwicklung. Das nebenbei entstehende salzsaure Chinin wird im Schütteltrichter wiederholt mit destilliertem

---

[1]) Vgl. Anschütz, über „Die Benzotetronsäuregruppe" Annalen **376**, 172 (1911).

Wasser ausgewaschen, die Chloroformlösung sodann zur Entfernung etwaiger überschüssiger Chininbase mit einhalbprozentiger Essigsäure ausgeschüttelt. Sodann wird die Esterbase aus der Chloroformlösung mit einprozentiger Schwefelsäure aufgenommen und nach Abscheiden des Chloroforms mit Soda ausgefällt. Der ausgeschiedene voluminöse weiße Niederschlag wird mit Aether aufgenommen. Durch Abdestillieren des Aethers kann der Ester erhalten werden. Die Reaktion erfolgt nach der Formelgleichung:

$$2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_9H_7O_3Cl = C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_9H_7O_3 + C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl.$$

Zum Zwecke der Darstellung des Acetylsalicylates des Chininacetylsalicylsäureesters wurde zur ätherischen Lösung der freien Esterbase die entsprechende Menge Acetylsalicylsäure, ebenfalls in Aether gelöst, gegeben. Es bildet sich das Estersalz von der Formel:

$$C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_9H_7O_3 \cdot\cdot C_9H_8O_4$$

Das erhaltene Präparat, das Aspochin, stellt ein weißes krystallinisches Pulver dar, vom Schmelzpunkt 162°. Es ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Aether, und schwerer löslich in Wasser. Der Geschmack ist bitter infolge seiner Chininkomponente. Das Aspochin weist bei 48, 4 % Chininrest 51,6% Acetylsalicylsäurerest auf. Versuche an Kaninchen bewiesen die Ungiftigkeit des Mittels. San.-Rat Dr. Mendel in Essen hatte die Freundlichkeit, die klinische Erprobung des Aspochins durchzuführen. Das Ergebnis war einigermaßen überraschend.

Nach der Zusammensetzung des Mittels war von vornherein eine starke fieberherabsetzende Wirkung bei den verschiedensten Infektionskrankheiten zu erwarten, insbesondere bei solchen, bei denen sonst Salicyl und Chinin als wirksam empfohlen wurden (bei Gelenkrheumatismus, Angina, Grippe, Pneumonie). Merkwürdigerweise versagte das Mittel bei allen diesen Krankheiten, wie Sanitäts-Rat Dr. Mendel feststellte, fast vollständig, oder seine antifebrile Wirkung war so gering, daß irgendein Vorzug vor den bisher bekannten Mitteln, die eine der beiden Komponenten enthalten, nicht konstatiert werden konnte. Deshalb wurden die Versuche auf diesem Gebiete bald aufgegeben und Mendel erprobte daraufhin mehr die Wirkung des Mittels auf den Uterus, da ja bekanntlich Chinin schon seit langem als wehenerzeugendes Mittel gerühmt wird und sogar dann noch wirken soll, wenn Secale, Hydrastis und andere blutstillende

Mittel versagen. Von der Salicylkomponente erwarteten wir eine sedative Wirkung auf etwa gleichzeitig vorhandene schmerzhafte Sensationen. Da ergab sich nun in einer ganzen Reihe von Fällen ein ganz überraschender Erfolg, den die Zusammensetzung des Mittels nicht voraussehen ließ. In allen Fällen von kolikartigen Schmerzen bei der Menstruation blieben diese Schmerzen aus, wenn gleich bei Beginn der Periode Aspochin 0,5 gereicht und diese Dosis 3 mal am Tage wiederholt wurde. Mehr als drei Dosen à 0,5 waren in keinem Falle erforderlich, um eine schmerzfreie Menstruation zu bewirken. Ebenso überraschend war die haemostyptische Wirkung. Der Blutverlust wurde in dem Fall, in welchem er abnorm groß war, stets normal, ja fast geringer als normal. In einem Fall, in welchem wegen der allmonatlichen starken Blutverluste schon von einem Frauenarzt die Exstirpation des Uterus vorgeschlagen war, verlief die nächste Menstruation auf Aspochin 6 mal 0,5 in 2 Tagen verabreicht, völlig normal, sodaß man ganz beruhigt von jedem operativen Eingriff absehen konnte. Das sind, wie Mendel hervorhebt, Wirkungen, die bisher noch mit keiner chemischen Verbindung von Chinin- und Salicylsäurederivaten erzielt wurden, weder mit dem Salicylate des Salicylsäurechininesters noch mit dem freien Acetylsalicylsäurechininester. Vor dem Salicylate des Salicylsäurechininesters hat das Aspochin den Vorzug der weit größeren sedativen, schmerzstillenden Wirkung, während der Ester infolge seines hohen Chiningehaltes (66,6 %) vornehmlich Chininwirkung entfaltet. Aspochin enthält aber beide Komponenten fast zu gleichen Teilen, daher seine starke sedative und gleich starke haemostyptische Wirkung, die in ihrer Kombination geradezu verblüffend ist.

Desgleichen hat Mendel das Aspochin gerade wegen seiner hervorragenden sedativen Wirkung in zwei Fällen von schwersten Bronchialasthmen versucht, die weder auf Atropin, Astholysin noch auf Jodkalium reagierten. Schon nach 1 Dosis Aspochin à 0,5 ließ die Atemnot nach, und nach weiteren zwei Dosen war in beiden Fällen der Anfall überwunden. „Sollte", schließt Mendel den Bericht, „was ich nicht bezweifele, wegen der prompten Wirkung in beiden Fällen, dieselbe Wirkung sich auch weiter bei gleichen Erkrankungen zeigen, so stehe ich nicht an, das Aspochin als ein Spezifikum bei Bronchialasthmen und zwar gegen den Anfall zu bezeichnen."

Weitere umfangreiche klinische Erprobungen sind im Gange. Die Früchte, welche das neue Arbeitsgebiet, dem sich Goldschmidt widmete, zeitigen, werden der Allgemeinheit zugute kommen.

Das schwingende Chrom

von Wilhelm Ostwald (Großbothen).

Mit dem aluminothermischen Verfahren bin ich bereits in seiner Kindheit in Berührung gekommen. Ich erinnere mich gut, wie Prof. Goldschmidt mich seinerzeit im alten Leipziger Laboratorium besuchte, um für seine Verhandlungen mit dem Patentamt von mir eine Meinungsäußerung mitzunehmen und mir zu meiner Erbauung zeigte, wie man einen schweren eisernen Bolzen in wenigen Augenblicken ohne allen Apparat auf helle Rotglut bringen kann. Ich stand nicht an, für die Originalität seines Verfahrens meine Stimme abzugeben.

Aber ein viel engerer und längerer Zusammenhang stellte sich ein, als Goldschmidt sein Chrom herausbrachte. Eine kleine Probe davon hatte in den Händen des Altmeisters Wilhelm Hittorf alsbald die merkwürdigsten Besonderheiten offenbart und den nach jahrzehntelangem Schweigen fast vergessenen und verschollenen großen Forscher zu einer entsprechenden Mitteilung in der Zeitschrift für physikalische Chemie veranlaßt. Einige Stückchen des merkwürdigen Metalls, die mir Goldschmidt geschenkt hatte, sollten mir zunächst dazu dienen, die neuen Hittorfschen Reaktionen persönlich kennen zu lernen. Dabei überraschte mich die freiwillige Abwechselung von stürmischer und träger Wasserstoffentwicklung, welche das Metall unter Salzsäure zeigte. Als ich die Erscheinung zum ersten Male sah, mußte ich gleich darauf in die Vorlesung. Ich stellte meinen ältesten Sohn, damals Realschüler, der zufällig dabei war, mit der Uhr an, um die Sache weiter zu beobachten. Nach meiner Rückkehr legte er mir die ersten Messungen der periodischen Erscheinungen an Chrom vor.

Da ich der Meinung war, daß es sich um eine Eigenschaft handelt, die dem metallischen Chrom allgemein zukommt, beschäftigte ich mich zunächst ausschließlich mit der Untersuchung der Gesetze, denen dieses merkwürdige Schwingen unterworfen ist. Der Arbeitsstil, der mir aus meiner Jugend haften geblieben war, wo ich meiner chemischen Leidenschaft mit einem Minimum von Material Befriedigung schaffen mußte, ermöglichte mir auch in diesem Fall, mit den kleinen Stückchen Metall, die mir geschenkt waren, ziemlich weit zu langen. Aber zuletzt ging es doch zu

Ende, und als Goldschmidt mir auf meine Bitte reichlich neues Chrom gesandt hatte, ging ich vertrauensvoll daran, die Untersuchung fortzusetzen. Zu meiner Ueberraschung wollte das neue Chrom überhaupt nicht schwingen. Es stellte sich nach einigem Hin und Her heraus, daß nur das Chrom aus der ersten Zeit seiner Herstellung mit dieser sonderbaren Eigenschaft ausgestattet war; alles später gewonnene besaß sie nicht. Glücklicherweise hatte Goldschmidt noch etwas davon und teilte mit mir.

Es begann nun ein reger Verkehr zwischen Leipzig und Essen. Mit größter Bereitwilligkeit führte Goldschmidt Schmelzung über Schmelzung aus, um durch Einbeziehung kleiner Verunreinigungen dem Chrom die Schwingungsfähigkeit zu geben. Es kamen sonderbare Sachen dabei heraus, u. a. ein Chrom, das zwar mit ganz reiner Säure nicht schwingen wollte, wohl aber, wenn Spuren von Kohlehydraten in der Lösung waren. Aber auch dieses Metall, das absichtlich mit einer Spur (0.13 %) Schwefel verunreinigt war, ließ sich nicht willkürlich wieder herstellen. Ebensowenig gelang es, das freiwillig schwingende Chrom, das zu der ganzen Untersuchung den Anlaß gegeben hatte, willkürlich zu erzeugen. Der Geruch beim Erhitzen auf Kohle deutet auf Spuren von Arsen; ein absichtlicher Zusatz davon brachte aber kein schwingendes Chrom hervor.

In meinen alten Laboratoriumsbüchern finden sich noch hunderte von unveröffentlichten Beobachtungen an den verschiedenen Schmelzen, die ich Goldschmidts Mitarbeit verdanke. Ich hatte ihm eine gemeinsame Veröffentlichung vorgeschlagen. Da ich sie aber durchaus durch eine Anweisung krönen wollte, wie man das schwingende Chrom willkürlich erzeugen kann, verschob sich deren Abschluß von Monat zu Monat. Dann kam eine halbjährige Abwesenheit in Amerika, und bald hernach mein Rücktritt von dem Leipziger Lehrstuhl. Zwar hatte ich das vorhandene Material nach meinem neuen Wohnort Groß-Bothen mitgenommen, um dort gelegentlich die Arbeit wieder aufzunehmen. Aber neue Aufgaben und ein neuer Lebensinhalt führten mich vom Chrom immer weiter fort. Und zu einer Wiederaufnahme jener Arbeiten bin ich jetzt nach zwanzig Jahren zu alt geworden.

So wird wohl das Geheimnis des schwingenden Chroms mir und meinem verehrten Mitarbeiter für immer ein Geheimnis bleiben.

Nachweis und angenäherte Bestimmungen kleiner Mengen von Aluminium in Gegenwart von Beryllium

von Paul Praetorius (Dahlem).

Die Prüfung der zahlreichen in der Literatur angegebenen Methoden zur Reinigung des Berylliumoxyds von seinem hartnäckigsten Begleiter, dem Aluminiumoxyd, sowie eine Prüfung der unzähligen vorgeschlagenen analytischen Trennungsmethoden wird außerordentlich erschwert durch den Mangel an charakteristischen Reaktionen auf Aluminium. Im wesentlichen kommen nur zwei Reaktionen in Frage und sind für den speziellen Zweck auch angewandt worden: 1. der spektrographische Nachweis. 2. Die Thénardsche Reaktion mit Kobaltnitrat. Die erste Methode empfiehlt Glaser[1]), ohne über ihre Empfindlichkeit Angaben zu machen. Nach der zweiten prüfen Haber und van Oordt[2]), das basische Berylliumacetat auf Reinheit, ebenfalls ohne Angabe über die Empfindlichkeit der Reaktion. Eine derartige Angabe macht zwar Hedvale[3]), nach dem die Blaufärbung eines Berylliumoxyds bereits bei Gegenwart minimaler Spuren von Aluminium auftritt; eine Zahlenangabe findet sich aber nicht. Auf Grund einiger eigener Versuche, bei denen ich mich eines Berylliumoxyds bediente, in welchem nach der später zu beschreibenden Methode ermittelt wahrscheinlich unter 0,01 % Aluminiumoxyd anwesend waren, zu welchem ich bekannte Mengen Aluminiumoxyd zugab, fand ich, daß diese Spuren Aluminiumoxyd etwa von der Größenordnung 1 % bis 2 % sein müssen, wenn eine Blaufärbung mit einiger Sicherheit erkannt werden soll. Im übrigen sind Färbungen selbst bei großen Unterschieden im Aluminiumgehalt, z. B. zwischen 10 % und 60 %, nur sehr wenig von einander unterschieden. Die Reaktion kann also nicht empfohlen werden.

Nun hat vor einigen Jahren F. W. Atack[4]) die altbekannte Fähigkeit des Aluminiumoxyds, mit Alizarinfarbstoffen lackartige Fällungen zu ergeben, zu einer charakteristischen Reaktion auf

[1]) Dissertation Technische Hochschule Breslau 1916, Beiträge zur Kenntnis des Spektrums des Berylliums (Berlin 1916).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **40**, 466 [1904].
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **93**, 813/19 [1915].
[4]) Journ. soc. chem. Ind. **34**, 936/37 (1915), Chem. Zentralblatt 1916 I, S. 176.

Aluminium benutzt, mit welcher er qualitativ kleine Mengen von Aluminium neben fast allen anderen Metallen nachweisen konnte, auch neben Beryllium, und welche er auch zu einer quantitativ kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium neben Eisen anwenden konnte. Da die Atackschen Ausführungen nur sehr kurz sind, so schien eine Wiederholung bzw. Weiterführung seiner Versuche geboten, um so mehr, als die Alizarinmethode eine Gelegenheit zu bieten schien, dem ungelösten Problem der Bestimmung kleiner Aluminiummengen neben Beryllium beizukommen. Die Erwartungen wurden erfüllt. Es gelang, bei allerdings wesentlich geänderter Versuchsanordnung, den Nachweis und die angenähert quantitative Bestimmung von 0,1 % bis 0,01 % Aluminiumoxyd neben Berylliumoxyd durchzuführen, was meines Wissens mit einer andern analytischen Reaktion nicht möglich ist.

Die Reaktion beruht darauf, daß sich aus neutralen Lösungen von Aluminiumsalzen und alizarinsulfosaurem Natrium ein leuchtend roter Farblack bildet, welcher im Gegensatz zu den meisten andern Alizarinlacken in Essigsäure unlöslich ist. Seine Zusammensetzung ist nach Atack $(C_{14} H_5 O_2 [OH]_2 SO_3)_3 Al + x H_2O$.

Atack arbeitet folgendermaßen. Zu 5 ccm der neutralen oder sauren zu prüfenden Lösung werden 1 ccm einer filtrierten 0,1 %igen Lösung von Alizarin S des Handels gegeben, dann Ammoniak bis zur Purpurfärbung. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen wird mit Essigsäure angesäuert; bleibt ein Niederschlag bestehen, so ist Aluminium erwiesen. Die roten Salze des Ca, Sr, Ba, Mg, Zn etc. sind löslich in Essigsäure und stören die Reaktion nicht. Bei Gegenwart von Kobalt muß ein großer Ueberschuß von Ammoniak vermieden werden, da sonst der Niederschlag in Essigsäure unlöslich ist. Aluminium ist noch nachweisbar in einer Verdünnung von 1 : 10 Millionen Wasser. Phosphate, Chrom, Eisen, wenn in nicht zu großer Menge vorhanden, stören nicht. In letzterem Fall kann Eisen durch Citronensäure in Lösung gehalten werden. Alle Proben des Handels von Na_2O_2, NaOH, H_2O_2, Chromverbindungen etc. sowie auch Berylliumsalze enthalten Spuren von Aluminium.

Für die quantitativ-kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums werden 5—20 ccm der zu prüfenden Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert, mit 10 ccm Glycerin und 5 ccm einer 1 %igen Alizarinlösung versetzt, auf 40 ccm aufgefüllt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht Nach 5 Minuten wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert, bis sich die Färbung nicht mehr ändert. Dann füllt man auf 50 ccm auf und vergleicht

mit Lösungen von bekanntem Gehalt (0,05 bis 0,005 mg) an Aluminium. Einer Störung durch Eisen wird vor dem Zusatz von Ammoniak durch Zugabe eines Zitrats zu der sauren Lösung vorgebeugt. — Auf diese Weise wurde der Nachweis von 0,015 mg Aluminium in Gegenwart von 10 mg Eisen nicht beeinträchtigt.

Das geschilderte Verfahren hat einige Nachteile. Atack selbst weist darauf hin, daß z. B. bei Kobaltgegenwart mit dem Ammoniakzusatz vorsichtig verfahren werden muß, da ein nachträgliches Auflösen des zuerst erhaltenen Niederschlages in Essigsäure schwierig ist, und unnötige Mengen von Essigsäure zu vermeiden sind. — Ich fand diese Schwierigkeit auch in anderen Fällen, z. B. bei Berylliumgegenwart. Eine Entscheidung, ob nach dem Ansäuern wirklich nur der Aluminiumlack oder noch eine andere Verbindung des Alizarin vorlag, war nicht immer mit Sicherheit zu treffen. Auch ist es bedenklich, die Reagenzien, besonders Ammoniak, welche Spuren von Aluminium enthalten können, nacheinander der zu prüfenden Lösung zuzugeben, da auf diese Weise ein Aluminiumgehalt der Lösung vorgetäuscht werden könnte. Dann hat Atack offenbar übersehen, daß zur guten Ausflockung des Aluminiumlacks eine bedeutende Ammonsalzkonzentration notwendig ist, zweckmäßig 5 % bis 10 % Ammoniumnitrat, bezogen auf die Endverdünnung. Ammoniumacetat ist unwirksam. — Ich nahm deshalb die Alizarinfällung der durch Abdampfen möglichst neutral gemachten Lösung unter Vermeidung jedes nachträglichen Ammoniakzusatzes in ausschließlich saurer Lösung vor, bei Gegenwart einer genügenden Menge Ammoniumacetat, zur Neutralisation eines evtl. Mineralsäuregehalts der zu prüfenden Lösung. Außerdem führte ich mit der Alizarinlösung die zum Ausflocken des Lacks nötige Menge Ammonnitrats gleichzeitig zu. Die Reagenslösung enthält alle für die Fällung notwendigen Bestandteile in sich vereinigt. Ein Aluminiumgehalt der Reagenzien wird auf diese Weise unschädlich, da sich der entsprechende Farblack bereits in der Reagenslösung abscheidet, die man vor Gebrauch nur zu filtrieren hat.

Für die quantitativen Versuche schied das Verfahren Atacks, welcher den Aluminiumlack in Gegenwart überschüssigen Alizarins kolorimetriert, von vornherein aus, da Alizarinlösung unter den Versuchsbedingungen durch Berylliumsalze so intensiv dunkelviolett gefärbt wird, daß die Farbänderung durch wenig Aluminium gar nicht wahrzunehmen ist. Der Aluminiumlack mußte also von der Flüssigkeit unbedingt getrennt und sein Farbstoff für sich kolorimetriert werden. Es ließ sich diese Trennung mittels

einer rasch laufenden Zentrifuge von etwa 9000 bis 10 000 Umdrehungen in der Minute vornehmen.

1. Qualitativer Nachweis von kleinen Aluminiummengen in Lösungen, die neben dem Aluminium nur Alkalimetalle enthalten.

Für die „Reagenslösung" erwies sich die folgende Zusammensetzung als zweckmäßig. 100 g Ammoniumnitrat und 4 g alizarinsulfosaures Natrium der Firma Kahlbaum werden für sich in möglichst wenig Wasser gelöst, unfiltriert vereinigt und auf etwa 350 ccm verdünnt. Zu dieser Lösung werden 50 ccm Eisessig und dann, unter beständigem Umschwenken, vorsichtig 50 ccm doppeltnormales Ammoniak zugesetzt. Bei der Ammoniakzugabe ist darauf zu achten, daß ein örtliches Alkalischwerden möglichst vermieden wird, weil sich dann gallertartige Niederschläge bilden, die sich in Essigsäure nur schwer lösen. Die Lösung wird auf 500 ccm aufgefüllt und nach frühestens 24 Stunden filtriert. Es haben sich dann die unter den gegebenen Bedingungen unlöslichen Verunreinigungen größtenteils abgeschieden, außerdem auch ein Teil des Alizarins als Ammoniumsalz. Beim Aufbewahren setzen sich bisweilen noch kleine Mengen flockiger Gebilde ab, und besonders, wenn die Raumtemperatur wesentlich unter das normale Maß sinkt, auch noch alizarinsulfosaures Ammoniak. Die Reagenslösung ist daher vor Gebrauch durch ein Faltenfilter zu gießen, wodurch sie leicht völlig zu klären ist. 10 ccm Reagenslösung genügen für ca. 2 mg Aluminium, es kommt aber praktisch stets ein größerer Ueberschuß in Anwendung.

Von dieser Reagenslösung wird etwa das gleiche Volumen zu der zu prüfenden Aluminiumlösung gesetzt, die vorher durch Abdampfen von freier Säure möglichst befreit wurde. In konzentrierteren Lösungen, etwa 1 Aluminium zu 100 000 Wasser, erscheint der hellrote Niederschlag fast augenblicklich. In verdünnteren, 1:1 000 000, ist er nach ca. 30 bis 60 Sekunden erkennbar. Noch dünnere Lösungen müssen 5 bis 30 Minuten stehen bis die Reaktion deutlich wird.

Beispiele: 0,02 mg Aluminium (als Kalialaun) in ca. 10 ccm Wasser mit 10 ccm Reagens versetzt. Reaktion ist nach spätestens 10 Minuten erkennbar.

0,001 mg Aluminium (als Kalialaun) in 0,1 ccm Wasser mit 0,1 ccm Reagens versetzt. Reaktion ist nach einer Minute deutlich.

Das Erkennen der beginnenden Flockenbildung in der bräunlich-gelbgefärbten Flüssigkeit erfordert einige Uebung. Am

besten hält man das Reagensglas schräg gegen den hellen Himmel als Hintergrund und sieht durch eine möglichst dünne Flüssigkeitsschicht hindurch; dann heben sich die roten Flocken gut von der gelben Flüssigkeit ab.

2. Quantitative Bestimmung von Aluminium in Alaunlösung.

Der bei Ammonnitratgegenwart ausgefällte Aluminiumlack wird durch Papierfilter zwar zurückgehalten, verstopft diese aber nach kurzer Zeit derartig, daß ein Auswaschen nahezu unmöglich wird. Die Versuche in dieser Richtung wurden deshalb aufgegeben, um so eher, als das Vorhandensein einer Zentrifuge von hoher Tourenzahl die Möglichkeit bot, ohne Filtration eine Trennung des Lacks vom gelösten Farbstoff zu erreichen.

Die Ausführung der quantitativen Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen: Die möglichst neutrale Aluminiumsalzlösung (hergestellt aus zwei Alaunlösungen mit 112,9 mg und 11,29 mg Aluminium im Liter) wird auf 10 bis 20 ccm gebracht und mit dem gleichen Volumen Reagenslösung durchschnittlich 16 Stunden stehen gelassen. Dann wird Flüssigkeit und Niederschlag in Zentrifugengläschen von ca. 20 ccm Inhalt möglichst vollständig übergeführt und 5 bis 6 Minuten bei etwa 10 000 Umdrehungen in der Minute abgeschleudert. Der Niederschlag setzt sich gut zusammen. Die überstehende Flüssigkeit, die durch Alizarin stark gefärbt sein muß, in der sich bisweilen noch kleine Flocken von Aluminiumlack befinden, wird zur Vermeidung von Verlusten durch einen mit Glaswolle lose verstopftem Trichter abgegossen. Die Fällungsgefäße werden mit 50 %iger Ammonnitratlösung (gewöhnliches Ammonnitrat von Kahlbaum, sowie Ammoniumnitrat zur Analyse von Kahlbaum oder Merck enthalten nur Spuren von Aluminium) ausgewaschen und in die Zentrifugengläser entleert. Die Niederschläge in den Gläsern werden möglichst fein in der Waschflüssigkeit verteilt. Das Abschleudern und Auswaschen wird fortgesetzt, bis die Waschflüssigkeit nach dem Zentrifugieren farblos oder ganz schwach rötlich (von Spuren fein verteilten Aluminiumlacks) ist und mit Natronlauge nur eine ganz geringe Blaufärbnng zeigt. Nun werden das abzentrifugierte und die auf dem Glaswoll-Filter zurückgebliebenen Anteile mit verdünnter Natronlauge behandelt, in der sie sich mit violetter Farbe lösen, und auf eine zur Kolorimetrierung geeignete Konzentration gebracht. Die Endkonzentration an Lauge beträgt zweckmäßig ca. 5 ccm 2 n — NaOH in 100 ccm Flüssigkeit. Bei Mangel an Lauge ist

der Farbstoff etwas rotstichig und mit der Vergleichslösung nicht in Uebereinstimmung zu bringen. — Zur Herstellung der Vergleichslösung wurden ca. 0,3 g Kahlbaumsches alizarinsulfosaures Natrium in Wasser gelöst, filtriert und auf 1 Ltr. verdünnt. Je 10 ccm dieser Lösung wurden mit 25 ccm 2 n — NaOH auf 500 ccm aufgefüllt und der empirische Wirkungswert durch kolorimetrischen Vergleich mit Aluminiumlacken bekannten Gehalts, entsprechend je 1,129 mg Aluminium, ermittelt. Benutzt wurde ein Eintauch-Kolorimeter der Firma Heele, Berlin, welches auf $^1/_{10}$ mm genau abgelesen werden konnte. Die Ablesungen wurden in jedem einzelnen Falle bei verschiedener Schichtdicke, 30 mm bis 70 mm vorgenommen. Bei guter Beleuchtung überstiegen die Differenzen der Ablesungsquotienten selten 3 %. Der Mittelwert der Ablesungsquotienten (Höhe der zu prüfenden Lösung: Höhe der Vergleichslösung) ist in den folgenden Tabellen als Faktor bezeichnet, mittelst dessen sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnungen (3. Spalte) die in der 4. Spalte verzeichneten Resultate ergeben, unter Zugrundelegung eines scheinbaren Alumingehalts der Vergleichslösung von 0,07449 mg Aluminium in 10 ccm, welcher wie oben erwähnt ermittelt wurde.

Die neutrale Vergleichslösung hatte sich innerhalb von sechs Wochen praktisch nicht verändert, während die Farbintensität der alkalischen Lösungen im Laufe einiger Tage merklich abnimmt. Alle alkalischen Lösungen müssen deshalb rasch kolorimetriert werden.

I.

Reine Alaunlösung.

Angewandt als Alaun mg Al	Faktor	Verdünnung	gefunden mg Al
2,258	0,63	$^1/_{20}$: 500	2,364
2,258	0,64	$^1/_{20}$: 500	2,328
1,129	0,653	$^1/_{10}$: 500	1,141
1,129	0,656	$^1/_{10}$: 500	1,135
0,113	0,58	1 : 500	0,128
0,113	0,56	1 : 500	0,133
0,0226	0,50	1 : 110	0,0297
0,0226	0,63	1 : 100	0,0236

3. Nachweis und angenähert quantitative Bestimmung kleiner Aluminiummengen neben Beryllium.

Die Anwesenheit von Beryllium erschwert die Erkennung kleiner Mengen von Aluminium, da der rote Aluminiumlack sich in der durch die Alizarinverbindung des Berylliums intensiv dunkelviolett gefärbten Lösung nicht gut abhebt. Bei kleinen Mengen, von ca. 0,2 mg Aluminiumoxyd neben 100 mg Berylliumoxyd und weniger, ist auch für qualitative Zwecke die Anwendung der Zentrifuge vorteilhaft. Auch dauert es bei Berylliumgegenwart länger, bis der Aluminiumlack einigermaßen quantitativ gefällt ist; es ist vorteilhaft, das Abschleudern erst nach zwei bis dreitägigem Stehen vorzunehmen. Die Resultate sind, wie Tabelle 2 zeigt, bei kleinen Aluminiummengen niedriger als bei reinen Aluminiumlösungen. Zur Anwendung kamen die gleichen Alaunlösungen wie früher, nur sind die Aluminiummengen der besseren Vergleichbarkeit halber in Tabelle 2 als Aluminiumoxyd angegeben. Von Berylliumoxyd wurden stets 100 mg angewandt. Die mg Aluminiumoxyd entsprechen also direkt den Prozenten an diesem im Verhältnis zum Berylliumoxyd. Die Berylliumlösungen wurden hergestellt aus reinstem basischen Acetat $BeO_3 Be(CH_3 CO_2)_2$, welches nach Haber und van Oordt hergestellt und dann noch einmal bei 330—340° im Glasrohr destilliert war. 4,0492 g desselben = 1,0000 g Berylliumoxyd wurden in einer Quarzschale mit frisch destillierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 zersetzt und unter zeitweiligem Nachgießen von Wasser auf dem Wasserbad eingedampft, zur Erzielung eines möglichst neutralen Nitrats. 10 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung dieses Nitrats ergaben mit je 10 ccm Reagenslösung in zwei Fällen auch nach viertägigem Stehen keinen Rückstand von bestimmbarer Größe; in einem dritten Fall wurden die 10 ccm Berylliumlösung noch einmal in der Quarzschale abgedampft und erst dann nach entsprechender Verdünnung mit 10 ccm Reagenslösung versetzt. Der aus diesem Versuch isolierbare Schleuderrückstand entsprach einer Aluminiumoxydmenge von 0,0029 mg = 0,0029 %. Es wurde öfter beobachtet, daß bei kleinen Aluminiummengen von etwa 0,1 % $Al_2 O_3$ abwärts die erwarteten Fällungen nicht eintraten oder weit unter dem berechneten Wert blieben. Sie traten aber stets ein, wenn die zur Verwendung kommende Berylliumnitratlösung noch einmal in einer Quarzschale eingedampft wurde vor Zusatz der Reagenslösung. Ein Grund für diese Erscheinung ist vorläufig noch nicht ersichtlich.

II.

Gleiche Mengen reiner Berylliumnitratlösung (je 100,0 mg BeO enthaltend) mit wechselnden Mengen Alaunlösung.

Angewandt mg Al_2O_3 als Alaun	Faktor	Verdünnung	gefunden mg Al_2O_3
4,258	0,60	$^1/_{10}$: 500	4,685
2,128	0,62	$^1/_{10}$: 500	2,265
2,128	0,60	$^1/_{10}$: 500	2,342
0,213	0,72	1 : 500	0,195
0,213	0,73	1 : 500	0,192
0,213	0,68	1 : 500	0,207
0,106	1,83	1 : 500	0,0768
0,0639	0,55	1 : 100	0,0511
0,0213	1,74	1 : 100	1,0162
0,0213	1,71	1 : 100	0,0164
Kein Aluminium-Zusatz	9,7	1 : 100	0,0029

Nach den in obiger Tabelle niedergelegten Resultaten dürfte die Methode für die Bestimmung kleiner Aluminiummengen neben Berylliumoxyd brauchbar erscheinen.

Zum Schlusse möge noch eine dritte Tabelle folgen mit einer Reihe von Versuchen, zu denen irrtümlich ein etwas unreines basisches Acetat angewendet worden war. Spalte 5 der Tabelle enthält den Wert der ursprünglichen Verunreinigung, wie er einerseits durch direkte Bestimmung gefunden wurde, andererseits aus der Differenz des bei mit Alaun versetzten Lösungen gefundenen Gesamtaluminiums abzüglich des absichtlich zugesetzten errechnet werden konnte. Die Uebereinstimmung der Werte ist befriedigend.

III.

Gleiche Mengen einer nicht ganz aluminiumfreien Berylliumnitratlösung (je 100,0 mg $BeO + Al_2O_3$ enthaltend) mit wechselnden Mengen Alaunlösung.

Angewandt mg Al_2O_3 als Alaun	Faktor	Verdünnung	gefunden mg Al_2O_3	Al_2O_3, enthalten in 100 mg des angewandten BeO
0,0	1,02	1 : 500	0,138	0,138
0,0	1,00	1 : 500	0,141	0,141
0,128	0,43	1 : 500	0,318	0,190
0,0851	0,57	1 : 500	0,246	0,161
0,0426	0,148	1 : 100	0,190	0,147
0,0426	0,73	1 : 500	0,192	0,150
0,0213	0,83	1 : 500	0,169	0,148
0,0213	0,176	1 : 100	0,1595	0,138

Alle Angaben beziehen sich auf Lösungen, die neben Berylliumoxyd nur Aluminiumoxyd und Alkalien enthalten. Inwieweit die Anwesenheit anderer Metalle, besonders des Eisens die Aluminiumbestimmung beeinflußt, wird z. Zt. untersucht.

Zusammenfassung.

Die Alizarinmethode zum Nachweis des Aluminiums wurde geprüft und verbessert. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, welche den Nachweis und die Bestimmung kleiner Aluminiummengen neben Beryllium mit annähernder Genauigkeit gestattet. Eine derartige Methode ist von Wichtigkeit für analytische und präparative Zwecke.

* * *

Die vorstehende Mitteilung bildet einen Teil einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit, welche auf Veranlassung und mit Mitteln des Herrn Prof. Dr. Dr. ing. h. c. Hans Goldschmidt im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Prof. Dr. Stock, ausgeführt wird.

Zur Chemie und pharmazeutischen Verwendung von Drosera rotundifolia

von Th. Sabalitschka (Dahlem).

In seinem Vortrag, [1]) gehalten auf der letzten Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, nahm Goldschmidt Gelegenheit, auf die Volksmedizinen anderer Völker hinzuweisen. In den von ihnen angewandten Pflanzenprodukten schlummert reiche, noch verborgene Kraft. Die Menscheit kennt ihre Heilwirkung aus alter Erfahrung; die wirksamen Bestandteile sind noch nicht entdeckt. Dies gilt auch für manche unserer heimischen Pflanzen, welche dem Volke seit alters als Heilmittel dient, ohne daß es bisher gelang, ihr wirksames Prinzip mit Sicherheit festzustellen.

Es liegt nahe, daß Pflanzen, die durch ihre Eigenart die Aufmerksamkeit der Menschen besonders erregten, frühzeitig als Heilmittel verwendet wurden. So war auch der „fleischfressende" Sonnentau Drosera rotundifolia früher als Herba Rorellae [2]) offizinell.

Die Heilkunde, wenigstens die Allopathie hatte Drosera wieder vergessen. Nur in der Homöopathie fand sie gegen Husten Verwendung. In neuester Zeit erschienen dann mehrere Fabrikpräparate, die nach Angaben der Hersteller die wirksamen Bestandteile von Drosera enthalten sollen und besonders gegen Keuchhusten empfohlen werden.

Bei früheren Untersuchungen fand Lucas [2]) in dem sauren Preßsaft von Drosera rotundifolia Aepfelsäure und einen carminroten Farbstoff. Durch Alkalien färbt sich der Saft grünlich, nach dem Ansäuern erschien die rote Farbe wieder. Trommsdorf [2]) konnte die Gegenwart von Äpfelsäure und diesem Farbstoff bestätigen. Außer freier Äpfelsäure fand er noch Kalium- und Kalciummalat, sodann weiter einen gelbbraunfärbenden, in Alkohol löslichen und einen in Alkohol unlöslichen Farbstoff. Die Samen und Samenkapseln enthalten nach Trommsdorf Gallussäure und einen scharfen, kratzenden, sowie einen färbenden Extraktivstoff. Husemann und Hilger [3]) berichten dann die Gegenwart von Zitronensäure neben Äpfelsäure, während Rees und Will [4]) Ameisensäure, Essigsäure, Propionssäure und Buttersäure (?) nachwiesen. Rees

---

[1]) Ztschr. angew. Ch. **33**, I, 259 (1920).
[2]) Liebigs Annalen **8**, 237 (1833).
[3]) Hager nach Husemann und Hilger: Pflanzenstoffe, S. 811 (2. Aufl. 1884).
[4]) Zentrbl. f. Agrikultur-Chemie **10**, 230 (1881). Ber. Phys.-med. Soc. Erlangen **8**, 13 (1876). Frankland bei Darwin, Insektenfressende Pflanzen, 76. Nach Wehmer: Pflanzenstoffe.

und Will glaubten auch, ein proteolytisches Enzym bei Drosera rotundifolia beobachtet zu haben. Brissemoret und Combes [1]) fanden dann in Drosera intermedia und Drosera rotundifolia ein Oxynaphtochinon.

Neuerdings untersuchte ich Drosera rotundifolia und zwar verschiedener Standorte, einmal aus Schlesien, gesammelt im September 1918, und dann vom Grunewald bei Berlin, gesammelt im Juli 1919. Wenn auch Wert auf die Beschaffung von möglichst reinem Material gelegt wurde, so ist es doch nicht ausgeschlossen, daß die zur Untersuchung benutzten Pflanzen durch Bastarde mit den andern Arten, vielleicht auch durch die andern Arten direkt verunreinigt waren. Die Pflanzen zerkleinerte man noch frisch mechanisch, preßte sie aus und versetzte den Preßsaft mit dem gleichen Volumen Alkohol, um ihn einige Zeit haltbar zu machen. Inzwischen wurden die Preßrückstände mit Wasser angefeuchtet, sodann nochmals ausgepreßt und mehrere Wochen mit absolutem Alkohol extrahiert. Die mit Alkohol versetzten Preßsäfte und die alkoholischen Extraktionsflüssigkeiten dampfte man vereint auf ein vermindertes Volumen im Dampfbad ein unter Kondensation des Destillates. Beim Eindampfen schied sich eine feste Masse ab. Weder in dieser noch in der von ihr durch Filtration getrennten Flüssigkeit ließen sich Alkaloide nach den üblichen Methoden und Glykoside nach Bourquelot nachweisen.

Bei dem Konzentrieren der ursprünglichen Preßsäfte und Extraktion durch Eindampfen färbte sich mit der Volumabnahme des Destillationsrückstandes das Destillat immer intensiver gelb. Nachdem durch einen Vorversuch festgestellt war, daß dieser Farbstoff durch Alkali zurückgehalten wird, versetzte man die Extrakt-Flüssigkeit mit Soda und dampfte sie sodann weiter stark ein, wobei sie allmählich immer stärker aufschäumte. Der wässerige Rückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether häufig ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine schwarze, schmierige Masse, die stark sauer reagierte und stechend roch. Die flüssige Säure trieb man mit Wasserdampf über, dampfte das Destillat nach Sodazusatz ein und extrahierte den Rückstand erschöpfend mit Alkohol. Das beim Verdunsten des Alkohols verbliebene Natriumsalz färbte sich mit konz. Schwefelsäure dunkel, beim Erhitzen auf 170 Grad schwarz. Die wässerige Lösung des Salzes reduzierte Silbernitrat zu Silber und Sublimat zu Kalomel. Optisch aktiv war die Lösung des Salzes nicht. Beim Erhitzen des Salzes mit konz. Schwefelsäure und Aethylakohol trat ein aromatischer fruchtartiger Geruch auf, hauptsächlich nach den Aethylestern der niederen Glieder der Fettsäurereihe, die ja bereits früher in der Droserapflanze beobachtet wurden. 0,4649 g des vollkommen trockenen Salzes gaben beim Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure 0,3724 g Natriumsulfat. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht für eine

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 25, 53 (1907). Chem. Zentrbl. 1907 I. S. 994.

einbasische Säure gleich 66,71. Dieser Wert liegt zwischen Essigsäure und Propionsäure. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und die Aetherextraktion verdunstet. Die so erhaltene Masse roch nicht mehr stechend, reagierte aber noch sauer gegen Lakmus; sie löste sich nur zum geringen Teil in Wasser und diese Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung blaugrün gleich Gerbstoffen. Wie bereits oben erwähnt, war das wässrig-alkoholische Destillat der gereinigten Preßsäfte und Auszüge gelb gefärbt. Die Farbe schlug auf Zusatz von Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniaklösung in violettrot um. Versetzte man das Destillat mit Sodalösung und destillierte abermals, so blieb dieser Farbstoff an die Base gebunden in dem Destillationsrückstand, konnte ihm aber mit Aether entzogen werden. Nach dem Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb eine flüssige, braunrote Substanz, die stark süßlich, aromatisch roch und selbst nach mehrmonatlichem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. Sie löste sich violett in NaOH-, Na_2CO_3-, NH_4OH- und $Ba(OH)_2$-Lösung; nicht trat die violette Färbung ein mit $NaHCO_3$ und $CaCO_3$. Löste man die Substanz in Aether, so ging sie aus dieser gelben Lösung beim Umschütteln mit $NaHSO_3$-Lösung nicht in diese über. Bei weiterer Untersuchung ergab sich diese Substanz als das von Brissemoret und Combes[1]) beschriebene Oxynaphtochinon enthaltend. Diese beiden Forscher beobachteten, daß zur raschen Identifizierung von Oxybenzo-, Oxynaphto- und Oxyanthrachinonen die Einwirkung von Nickelacetat dienen kann. Eine Lösung dieser Chinone in Alkohol (von 90 Proz.) gibt mit 5prozentiger Nickelacetatlösung Färbungen oder Niederschläge. Brissemoret und Combes berichten: In Gegenwart eines Oxybenzochinons entsteht eine blaue Färbung und Fällung, in Gegenwart eines Oxynaphtochinons (Juglon, Chinon von Drosera intermedia und Drosera rotundifolia) eine violette Färbung, in Gegenwart eines Oxyantrachinons (Chrysophanol, Emodin) eine rosarote Färbung. Verdampft man die Reaktionsflüssigkeit des Oxychinons mit dem Nickelacetat auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure wieder auf (1 : 500), schüttelt die saure Lösung, ohne sie zu filtrieren, mit Chloroform aus, und verdunstet letzteres auf einem Stück Filtrierpapier, so färbt sich dieses, wenn man einen mit Ammoniaklösung benetzten Glasstab darüber bewegt. Oxybenzochinone geben eine blaue, Oxynaphtochinone eine violette und Oxyanthrachinone eine rote Färbung. Die hier aus dem Destillat erhaltene Substanz gab bei Anwendung dieser Methode die Reaktionen eines Oxynaphtochinons, das ja auch Brissemoret und Combes in Drosera intermedia auffanden. Oxynapthochinone scheinen in der Familie der Droseraceae ziemlich verbreitet zu sein.

Während soweit nur die Beobachtungen früherer Untersuchungen sich bestätigten, ließen sich in dem Destillat außer dem Oxynaphto-

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 25, 53 (1907) Chem. Zentrbl. 1907 I, S. 994.

chinon noch zwei weitere, bisher nicht beschriebene Substanzen nachweisen. Es gab nämlich der alkalische, bereits mit Aether behandelte Destillationsrückstand beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen bedeutenden Niederschlag, der zwei verschiedene Stoffe enthielt. Schüttelte man das angesäuerte Gemisch mit Aether aus, so hinterblieb beim Eindunsten des Aethers eine dunkelgefärbte, feste Masse. Sie wurde in Alkohol gelöst, durch Wasserzusatz ausgefällt und sodann wiederholt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Durch Absaugen auf Ton gelangte man so zu einer weißen, kristallinischen Substanz; ihr Schmelzpunkt lag bei 53—54 Grad und blieb bei nochmaligem Umkristallisieren konstant. Die Titration ergab als Molekulargewicht die Zahl 250,1, die Elementaranalyse einen C-Gehalt von 70,11 % und einen H-Gehalt von 12,17 %. Der O-Gehalt berechnet sich hiernach gleich 17,73 %. 0,0743 g Substanz gaben = 0,191 g CO_2, 0,0808 g H_2O.

Wahrscheinlich bestand dieser Stoff aus einem unreinen Gemisch von höheren Fettsäuren, z. B. von Palmitinsäure mit einer festen niedrigeren Säure derselben Reihe. Die Menge war zu gering, als daß eine weitere Untersuchung möglich war. Daß Palmitinsäure tatsächlich mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wie aus der Literatur nicht zu erkennen war, konnte durch einen entsprechenden Versuch erwiesen werden.

Ein Teil des Niederschlages, den man beim Ansäuern des mit Soda eingedampften Destillates erhielt, löste sich in Aether nicht. Er stellte, auf einem Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet, eine schwarzblaue, harzartige Masse dar, die sich in allen üblichen Lösungsmitteln, auch heißen, nur in Spuren löste. Heißes Chloroform färbte sich durch diesen Stoff violett. Die Chloroformauszüge hinterließen beim Eindunsten einen violetten Rückstand. Dieser geht aus Chloroformlösung beim Durchschütteln mit Alkali enthaltendem Wasser in letzteres über, und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ging er wieder in das Chloroform zurück. Der violette Farbstoff wird also durch Alkali und Säure, beide verdünnt, nicht zerstört. In Alkohol löste sich der Farbstoff mit braunroter Farbe und in Aether mit gelbbrauner, hier nur in geringer Menge. Der Geschmack des Stoffes ist schwach süßlich.

Trotz verhältnismäßig großen Mengen von verarbeitetem Pflanzenmaterial war die Ausbeute an diesen beiden Stoffen so gering, daß eine nähere Charaktersierung nicht durchführbar war. Es ist daher heute noch nicht möglich, die angebliche therapeutische Wirkung der Droseraextrakte durch die in dieser Pflanze bisher aufgefundenen Substanzen zu erklären.

Während so in bezug auf die pharmakodynamische Eigenschaft von Drosera rotundifolia noch keine Klarheit besteht, ist man zu einer solchen bereits in bezug auf die verdauenden Fermente dieser Pflanze gelangt. Es lag von vornherein die Vermutung nahe, daß sie solche besitzen würde. Da Botaniker und Physiologen gerade ob ihrer besonderen Fähigkeit den Droseraceen solches Interesse entgegenbringen, möchte ich auf

die diesbezüglichen Untersuchungen kurz eingehen. Wie ich bereits oben erwähnte, glaubten zuerst Rees und Will[1]) ein proteolytisches Enzym bei Drosera rotundifolia gefunden zu haben. Hoppe-Seyler und Herter[2]) konnten ein solches nicht beobachten. Jean White[3]) wies dann aber bei Drosera auriculata, Dr. Menziesii, Dr. Peltata und Dr. Whittakerii nach, daß die verdauenden Säfte dieser Pflanzen ein pepsinähnliches Enzym enthalten. Weiter erwies er durch seine Untersuchungen die Fähigkeit der Blätter, gelöstes Pepton zu absorbieren. Dernby[4]) stellte dann auch bei Drosera rotundifolia das Vorhandensein eines Enzyms vom Pepsintypus, das Acidalbuminlösung spaltete, einwandfrei fest, indem er frische Blätter mit Glycerin extrahierte und dieses durch Dialyse wieder völlig entfernte. Ein Enzym vom Typus des Trypsins oder Erepsins konnte er nicht auffinden. Die Verdauung der Insektenleichen wird in der Tat durch ein dem Pepsin ähnliches Ferment bewirkt, so daß wir hier einen ähnlichen Vorgang haben wie bei der Verarbeitung der Speisen in unserem Magen.

---

1) Zentrbl. Agriculturch. 10, 230 (1881), S.-Ber. Phys.-med. Soc. Erlangen 8, 13 (1876), Frankland bei Darwin: Insektenfressende Pflanzen, 76. Nach Wehmer: Pflanzenstoffe.

2) Pflg. Arch. Physiol. 14, 396.

3) Proc. Royal. Soc. London, Serie B, 83, 134. Chem. Zentrbl. 1911, 1. S. 664.

4) Biochem. Ztschr. 78, 197 (1916).

Ueber die Herstellung von schwer darstellbaren selteneren Metallen und ihren Legierungen und Versuche zur Darstellung künstlicher Diamanten nach dem H. Goldschmidt-Verfahren

von A. Stavenhagen (Charlottenburg).

Durch die erfolgreichen Versuche, die H. Goldschmidt bei Verwendung von Aluminium als Reduktionsmittel von Metalloxyden erzielte, wurde ich veranlaßt, in ähnlicher Weise bei der Herstellung von weniger zugänglichen Metallen vorzugehen. Es gelang, ein ziemlich reines Wolfram herzustellen und dessen Eigenschaften zu beschreiben [Berichte **32**, 513 (1899)]. Bei diesen Versuchen hatte sich aber herausgestellt, daß noch wesentlich bessere Resultate zu erzielen sein mußten, wenn es gelang, die Reaktionstemperatur zu steigern. Die in ausreichender Menge zur Verfügung stehende flüssige Luft erschien als ein geeignetes Mittel hierzu. Das Reaktionsgemisch wurde dementsprechend in einem Chamottetiegel nach vorherigem Anrühren mit etwa $^1/_8$ Volumen flüssiger Luft zur Entzündung gebracht. Das so gewonnene Wolfram war nur noch durch ganz geringe Spuren von Aluminium verunreinigt.

Genau in derselben Weise, wie beim Wolfram beschrieben, wurde flüssige Luft mit gleichem Erfolge bei der Darstellung von Molybdän und Uran verwendet.

Im Anschluß hieran stellte ich dann gemeinsam mit E. Schuchard eine ganze Reihe von noch nicht bekannten Legierungen her. Zur Gewinnung schwer reduzierbarer und schwer schmelzbarer Metalle war flüssige Luft nicht erforderlich, wenn für eine möglichst innige Berührung des Reduktionsgemenges Sorge getragen und eine Mischung von Aluminiumpulver mit Aluminiumgries als Reduktionsmittel verwendet wurde. Die Zündung der Reaktionsgemische wurde z. T. in der von H. Goldschmidt beschriebenen Weise vorgenommen, z. T. aber auch elektrisch oder durch rauchloses Geschützpulver bewirkt.

Bei dem Versuch, Bleiwolframlegierungen herzustellen, die wegen ihres hohen spezifischen Gewichts für die Anfertigung von Infanteriegeschossen von Interesse waren, zeigte sich, daß Metalle

mit niedrigem Schmelzpunkt und geringer spezifischer Wärme durch Aluminium nicht in der üblichen Weise reduziert werden konnten. Eine Bleioxyd-Aluminiummischung explodierte bei der Zündung äußerst energisch und unter heftiger Detonation. Während des Weltkrieges sind Spezialsprengstoffe unter Verwendung von Aluminium wiederholt hergestellt worden, die auf dem Verhalten des Aluminiums zu Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt und geringer spezifischer Wärme basierten.

Auf dem angegebenen Wege gelang es, Legierungen des Wolframs mit Kobalt, Molybdän, Blei, Titan, Uran, Eisen, Mangan, Antimon usw. herzustellen, die auf der Weltausstellung in St. Louis 1904 zur Ausstellung gelangten [Berichte **32**, 3064 (1899); **35**, 909 (1902)].

Die Ergebnisse, die H. Moissan bei seinen Versuchen erhalten hatte, veranlaßten mich kurz vor Ausbruch des Krieges in Gemeinschaft mit E. Schuchard das Goldschmidtverfahren hinsichtlich seiner Brauchbarkeit für die Herstellung künstlicher Diamanten zu prüfen. In einem Chamottetiegel, dessen Boden durchlocht und mit einer Eisenplatte überdeckt war, wurde in üblicher Weise Eisenoxyd mit Aluminium in Gegenwart eines Ueberschusses von scharf getrockneter Holzkohle reduziert. Das flüssige Eisen floß durch die Bodenöffnung nach Durchschmelzen der Verschlußplatte in ein Gemisch von Aether und festem Kohlendioxyd, welches Gemisch eine Temperatur von —90° besaß. Die Reaktionstemperatur eines Eisenoxyd-Aluminiumgemisches war mit Hülfe des Wannerschen Pyrometers über 2500° ermittelt worden. Das Einfließen des flüssigen Eisens in das Kältegemisch vollzieht sich vollkommen ruhig und ohne Explosion. Beim Lösen der größeren, kompakten Eisenstücke in Salzsäure erhielten wir kleine glänzende Krystalle, die keine Doppelbrechnung zeigten; beim Verbrennen in Sauerstoff, das der Kleinheit der Krystalle wegen schwer durchführbar war, konnte aber Kohlendioxyd mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

Die hochlegierten Chromnickelstahle als nichtrostende Stahle

von B. Strauß (Essen).

Durch die aluminothermische Darstellung des kohlenstoffreien Chroms durch Hans Goldschmidt war den Metallurgen die Möglichkeit gegeben, Stahllegierungen mit höheren Gehalten von Chrom mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt zu erschmelzen, deren Herstellung mit dem früher erzeugten Chromeisen mit hohem Kohlenstoff nicht ausführbar war.

In einem Aufsatz[1]) in den Kruppschen Monatsheften ist über obiges Thema ausführlich berichtet; im Folgenden gebe ich einen kurzen Auszug aus dieser Arbeit.

Bei einer größeren in den Jahren 1909 bis 1912 in der Kruppschen Versuchsanstalt durchgeführten Untersuchung über das Korrosionsproblem wurde gefunden, daß eine Probe eines 20%igen Chromstahls, die längere Zeit der Laboratoriumsluft ausgesetzt war, blank geblieben war, während andere Stahlproben vollständig verrostet waren.

Ueber eine ähnliche Beobachtung an Stahlproben mit 10—12% Chrom berichtet Sir R. Hadfield im Jahre 1916.

Da die mechanischen Eigenschaften der Chromstahle nicht befriedigten, wurde versucht, diese durch Zusatz von Nickel zu verbessern. Die hochlegierten Chromnickelstahle erwiesen sich zunächst als unbrauchbar, da sie infolge ihrer Härte nicht bearbeitet werden konnten und auch durch das bei Stahl übliche Glühverfahren nicht weich erhalten werden konnten.

Durch metallographische Untersuchung wurden die Gefüge der verschiedenen Legierungen festgestellt und auf Grund deren Kenntnis gelang es, durch besondere Wärmebehandlung die hochlegierten Chromnickelstahle bearbeitbar zu machen. Es ergaben sich zwei praktisch brauchbare Gruppen mit wesentlich verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie verschiedener Struktur, die sich durch hohe Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion auszeichnen.

Die erste Gruppe enthält Stahle mit martensitischem Gefüge, und es gehören dazu Stahle von der Zusammensetzung von etwa 10 bis 15% Chrom und 1 bis 3% Nickel. Diese Stahle sind Selbsthärtner und sind auch durch die langsamste Abkühlung vom Schmieden oder durch langdauerndes Glühen bei höheren Temperaturen nicht weich zu erhalten. Nur durch Erhitzen bis kurz unter ihre Umwandlungstemperatur, die bei etwa 680 bis 750° liegt, und langsames oder rasches Erkalten er-

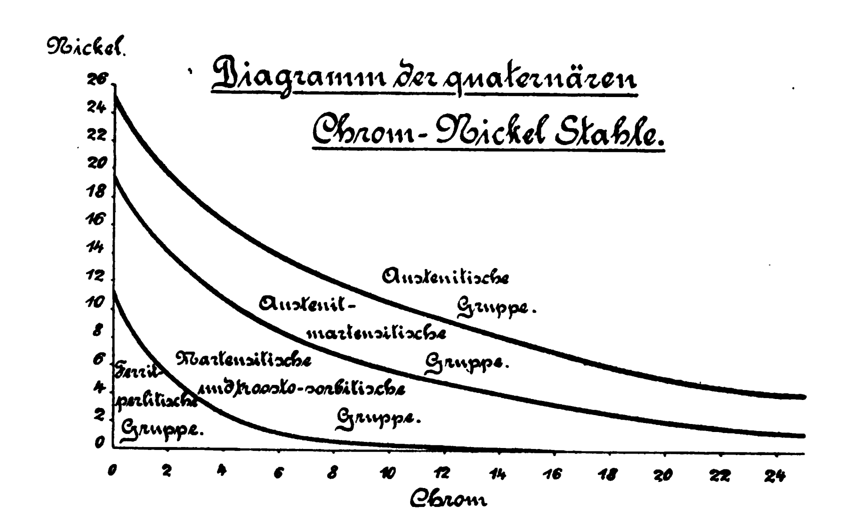
[1]) B. Strauß und E. Maurer, Kruppsche Monatshefte, August 1920.



halten diese Stahle ein troostosorbitisches Gefüge und werden in den bearbeitbaren Zustand übergeführt.

Eine zweite Gruppe von Chromnickelstahlen mit austenitischem Gefüge erfordert eine von der ersten wesentlich verschiedene Wärmebehandlung, die in einer Erhitzung von 1100—1200° mit folgender rascher Abkühlung besteht. Zu dieser Gruppe gehören Stahle mit bis zu 25 % Chrom und 6—10 % Nickel. Die Stahle dieser Gruppe sind vollständig unmagnetisch, während die Stahle der ersten Gruppe magnetisierbar sind. In beiden Gruppen ist der Kohlenstoffgehalt gering: etwa 0,1—0,5 %. Zwischen diesen beiden Gruppen liegt eine Gruppe von Stahlen mit Uebergangsgefüge, welche ungünstige mechanische Eigenschaften zeigen.

Für die genannten Chromnickelstahle mit dem angegebenen Kohlenstoffgehalt von etwa 0,1—0,5 % C wurde das nachstehende Diagramm aufgestellt.



Von der Fa. Krupp. A.-G., Essen, der die Anwendung und das Wärmebehandlungsverfahren der nichtrostenden hochlegierten Chromnickelstahle durch Patente geschützt sind, sind sowohl aus der martensitischen Gruppe wie aus der austenitischen Gruppe einige neue Stahlmarken in die Praxis eingeführt worden.

Die Marke V. 1. M. mit etwa 60 kg Streckgrenze, 80 kg Festigkeit und 15 % Dehnung aus der martensitischen Gruppe eignet sich besonders für mechanisch hoch beanspruchte Maschinenteile, während die Marke V. 2. A. aus der austenitischen Gruppe mit etwa 40 kg Streckgrenze, 75 kg Festigkeit und 50 % Dehnung besonders widerstandsfähig gegen chemische Einwirkung ist und eine hohe Verschleißfestigkeit hat.

In der Spannungsreihe der Metalle, ermittelt nach der von Bauer verwendeten Methode („Mitteilungen aus dem K. Materialprüfungsamt" 1918, Seite 121) mit 1% Natriumchloridlösung als Elekrolyt, liegt V. 2. A. zwischen Kupfer und Silber.

Wie sehr diese hochlegierten Chromnickelstahle die bisher als am wenigsten rostenden Stahllegierungen angesehenen, hochprozentigen Nickelstahle hinsichtlich der Rostsicherheit sowie der Widerstandsfähigkeit gegen jede Art von Korrosion übertreffen, geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

1. Rostung an der Luft (Versuchsdauer 30 Tage).

	Gewichtsabnahme
Flußeisen	100
9% Nickelstahl	70
25% Nickelstahl	11
V. 1. M.	0,4
V. 2. A.	0

2. Korrosion im Seewasser (Versuchsdauer 30 Tage).

	Gewichtsabnahme
Flußeisen	100
9% Nickelstahl	79
25% Nickelstahl	55
V. 1. M.	5,5
V. 2. A.	0,6

3. In Salpetersäure, 10% kalt (Versuchsdauer 14 Tage).

	Gewichtsabnahme
Flußeisen	100
5% Nickelstahl	97
25% Nickelstahl	69
V. 2. A.	0

Ein polierter Stab aus der Stahllegierung V. 2. A., der 1 Jahr lang zur Hälfte im Leitungswasser, zur Hälfte in der freien Luft der Atmosphäre ausgesetzt war, blieb vollkommen blank.

In seinem 1912 erschienenen Buch über „Spezialstähle" schrieb Mars (Seite 187):

„Die Frage nach der Rostsicherheit der verschiedenen Spezialstähle ist zwar noch nicht genügend untersucht, jedoch deuten alle vorliegenden Angaben darauf hin, daß es keine Eisenlegierung gibt, welche den Angriffen des Rostens dermaßen widersteht, daß man das Eisen mit Erfolg ohne Schutzanstrich in Berührung mit Wasser verwenden könnte".

Im Herbst 1912 war es bereits gelungen, durch Anwendung einfacher Wärmebehandlungsverfahren zwei Gruppen von Chromnickelstahllegierungen der praktischen Verwendung zugänglich zu machen, die neben vorzüglichen Festigkeitseigenschaften im hohen Grade wider-

standsfähig gegen jede Art von Korrosion und praktisch nicht rostend sind. Zum ersten Mal ist auch eine Stahllegierung angegeben worden, die bei einem Eisengehalt von etwa 70 % in Wasser sowohl wie in der Luft nicht rostet.

Die nichtrostenden Chromnickelstahle finden Verwendung für Ventile aller Art, Düsenkörper, Kolbenstangen, Turbinenschaufeln, für die verschiedenen Zwecke der chemischen Industrie, wie z. B. Salpetersäurepumpen und Rohrleitungen, ferner in neuerer Zeit auch für chirurgische und zahnärztliche Instrumente, Gebißplatten und Metallspiegel.

Die chemischen Eigenschaften der Legierungen

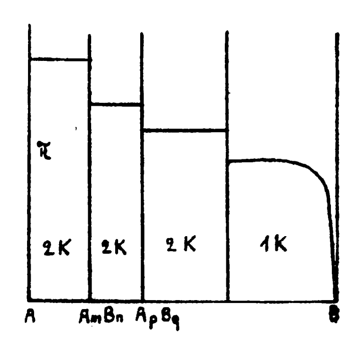
von G. Tammann (Göttingen).

Wenn eine binäre Legierungsreihe mit einem Elektrolyten im Gleichgewicht ist, so ergeben sich aus der thermodynamischen Gleichgewichtstheorie von Nernst und Reinders für die Spannungs-Konzentrationslinien folgende Regeln:

1. In einer Mischkristallreihe wird schon bei sehr kleinen Zusätzen des unedlen Metalls zum edleren das Potential des Mischkristalls sehr stark unedler, die Spannungs-Konzentrationslinie steigt schnell und verläuft dann ganz flach.

2. Die Spannung von Legierungen, die aus zwei Kristallarten bestehen, ist unabhängig von ihrer Gesamtzusammensetzung.

3. Verschwindet bei Aenderung der Zusammensetzung einer Legierungsreihe eine Kristallart, indem eine neue auftritt, so entspricht dieser Aenderung im Feingefüge eine sprungartige Aenderung der Spannung.



Figur 1.

Fig. 1 gibt für einen fingierten Fall die Aenderung der Spannung mit der Zusammensetzung der aus den Metallen A und B bestehenden Legierungsreihe. Ausgehend von der edleren Komponente B haben wir eine Reihe von Mischkristallen, 1 K, in der die Spannung bei Zusatz der unedleren Komponente schnell unedler wird. An diese Mischkristallreihe schließt sich ein Gebiet zweier Kristallarten, die Legierungen bestehen aus dem Endgliede der Mischkristallreihe und der Kristallart A_p B_q singulärer Zusammensetzung. Wenn das Endglied der Mischkristallreihe verschwindet und die Kristallart A_m B_n auftritt, was bei der Zu-

sammensetzung $A_p B_q$ zutrifft, so wird die Spannung sprungweise unedler. Dasselbe findet nochmals bei der Zusammensetzung $A_m B_n$ statt.

Bei den Legierungsreihen, welche der Grundbedingung der Anwendung der Nernst-Reindersschen Theorie entsprechen, findet man in der Tat ihre Hauptforderungen bestätigt. Fügt man zu Hg ein unedleres Metall, so wird die Spannung des Amalgams schnell unedler, und in Legierungsreihen, die aus zwei Kristallarten bestehen, ist die Spannung von der Gesamtzusammensetzung unabhängig und schließlich tritt beim Auftreten einer neuen Kristallart eine sprungweise Aenderung der Spannung ein.

Aber bei der großen Mehrzahl der Legierungsreihen verlaufen die Spannungs-Konzentrationslinien ganz anders als nach dieser Theorie zu erwarten ist. Der Grund hierfür ist der, daß die Grundbedingung der Theorie bei fast allen Legierungsreihen und insbesondere denjenigen, die praktische Anwendungen finden, nicht genügt.

Damit wirklich Gleichgewicht zwischen dem Elektrolyten und einem binär zusammengesetzten Kristall herrscht, muß in diesem innere Diffusion bestehen, die beiden Atomarten des Kristalls müssen die Raumgitterpunkte, um die sie schwingen, vertauschen können und dieser Platzwechsel muß ziemlich häufig stattfinden. Denn wenn das nicht der Fall ist, so werden die unedleren Atome aus der Oberfläche des Kristalls in den Elektrolyten treten und seine Oberfläche wird nur edlere Atome enthalten, also nur die Spannung der edleren Komponente zeigen können.

Ob in einem Mischkristall ein solcher Platzwechsel der beiden Atomarten besteht oder nicht, kann man leicht durch folgenden Versuch entscheiden. Bringt man beispielsweise eine Cu-Au-Legierung, die aus homogenen Mischkristallen mit mehr als 0,25 Mol Au (mehr als 50 Proz. Au) besteht, in eine Lösung von $(N H_4)_2S_2$, so bleibt sie Jahre lang unverändert. Die relativ kleine Anzahl der Cu-Atome der Oberfläche geht in Lösung und die Au-Atome schützen die tiefer liegenden Cu-Atome vor der Einwirkung des Agens.

Läßt man bei erhöhter Temperatur, bei 120°, auf Legierungen derselben Reihe H_2S-Gas einwirken, so werden die Au-ärmeren bald schwarz und die Au-reicheren zeigen Anlauffarben, aus denen man die Dicke der gebildeten Cu_2S-Schicht ableiten kann. Auch eine Legierung mit nur 1 % Cu färbt sich in 3 Tagen orange. Bei 120° ist der Platzwechsel der Cu- und Au-Atome im Gitter schon so lebhaft, daß merkliche Mengen von Cu aus den tieferen

Schichten an die Oberfläche gelangen und hier in Cu_2S verwandelt werden.

Wenn ein Platzwechsel der beiden Atomarten im Gitter nicht stattfindet, dann können Mischkristallreihen, die reich an dem edleren Metall sind, nur die Spannung dieses Metalls aufweisen, in ihnen ändert sich die Spannung mit der Zusammensetzung nicht. Das gilt aber nur bis zu einem gewissen Gehalt an edlerem Metall; sinkt dieser unter eine gewisse Grenze, so werden die Mischkristalle schnell unedler. Besonders schön ist dieser Unterschied an einer der Legierungen Cu-Au zu sehen. Bringt man diese Legierungsreihe in eine Lösung von $(NH_4)_2S_2$, so schwärzen sich die Legierungen mit weniger als $^1/_4$ Mol Au schnell, während die Au-reicheren, wie erwähnt, Jahre lang blank bleiben.

Die Spannung einer Mischkristallreihe ist also bis zu einem gewissen Gehalt des edleren Metalls gleich der des edleren Metalls, wächst dann schnell auf die des unedleren Metalls und diese Zusammensetzungen liegen bei $\frac{n}{8}$ Mol des edleren Metalls.[1])

Dadurch werden die Regeln für die Spannungs-Konzentrationslinien, die für das Gleichgewicht gelten, für die Legierungsreihen ohne Platzwechsel der beiden Atomarten wesentlich modifiziert, und sind durch folgende zu ersetzen.

1. Die Spannungen von Mischkristallreihen sind bei höheren Gehalten am edleren Metall unabhängig von diesem Gehalt. Dasselbe gilt für die am unedleren metallreichen Legierungen.

2. In Mischkristallreihen finden sich bei gewissen Gehalten der edleren Komponente, die bei $\frac{n}{8}$ Mol liegen, starke Spannungsänderungen, welche denen bei Auftreten einer neuen Kristallart ähnlich sind, und diese nicht selten bezüglich ihres Betrages übertreffen.

Zu diesen beiden Regeln kommt noch eine dritte betreffend die Spannungen von Kristallarten singulärer Zusammensetzung, die den multipeln Proportionen entspricht. (Verbindungen.)

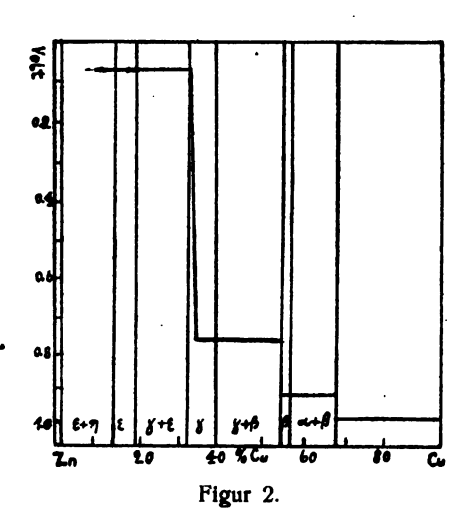
3. Diese Kristallarten haben entweder fast die Spannung des edleren Metalls oder fast die des unedleren; die betreffenden Unterschiede gegen die Spannung des edleren oder des unedleren Metalls betragen in der Regel nur wenige 0,01 Volt. Die Verbindungen zweier Metalle teilen sich also, wenn in ihnen ein Platzwechsel nicht stattfindet, wie die Glieder einer Mischkristallreihe, in zwei Gruppen, von denen die eine sich wie das edlere, die andere wie das unedlere Metall verhält.

---

[1]) Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. **107**, S. 1—245 (1919).



Diese allgemeinen Regeln sollen im folgenden durch zwei Beispiele erläutert werden, nämlich die von F. Sauerwald[1]) untersuchten Zn-Cu-Legierungen und die von Puschin[2]) untersuchten Pb-Pd-Legierungen.



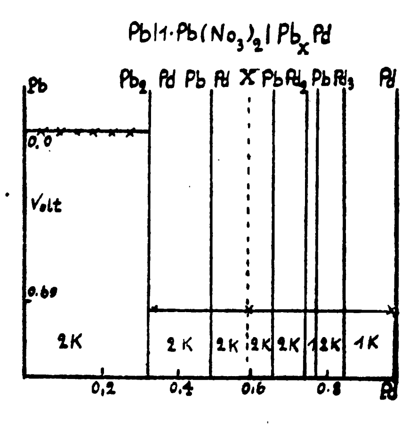
Figur 2.

Fig. 2 gibt die Spannungs-Konzentrationslinie der Zn-Cu-Legierungen im Zusammenhang mit ihrem Feingefüge wieder. Gemessen wurden die Spannungen der Ketten Zn/1 Mol Zn SO_4-Lösung/Zn Cu. Die Reihe der Cu-reichen α-Mischkristalle von 100 bis 64 % Cu zeigen die Spannung des Cu, die β-Mischkristalle mit 51 bis 53 % Cu sind um wenige 0,01 Volt unedler als die α-Mischkristalle, und dasselbe gilt natürlich auch für die aus α- und β-Mischkristallen bestehenden Legierungen mit 53 und 64 % Cu. Die γ-Mischkristalle von 40 bis 33 % Cu sind um etwa 0,15 Volt unedler als die β-Mischkristalle, und in dieser Mischkristallreihe findet bei 34 % Cu ein sprunghaftes Unedlerwerden statt, indem die Zn-reicheren Glieder der γ-Reihe sich fast wie Zn verhalten. Die Spannung fällt hier von 0,80 auf 0,05 Volt. Man hat früher geglaubt, daß diesem Unedlerwerden das Auftreten einer neuen Kristallart entspricht, das ist aber nicht der Fall; der Sprung findet in einer Mischkristallreihe statt.[3]) Den Zn-reicheren γ und den ε- und η-Mischkristallreihen kommt praktisch die Spannung des Zn zu.

---

[1]) Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem. **111**, 249 (1920).
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **40**, 626, (1908).
[3]) Näheres hierüber Zeitschr. anorg. u. allg. Chemie **107**, 132—160 (1919)

Durch die beschriebene Spannungslinie ist für eine Reihe von chemischen Reaktionen der Zn-Cu-Legierungen festgelegt, ob sie für eine beliebige Legierung eintreten oder nicht. Man braucht nur eine Tabelle der galvanischen Spannungsreihe zu nehmen und nachzusehen, für welche Metalle die Spannung gegen Zn kleiner als 0,8 Volt ist. Alle diese Metalle: Cd, Tl, Pb und auch H werden durch die Zn-Cu-Legierungen mit 100 bis 35 % Cu nicht gefällt, wohl aber durch die Cu-ärmeren, was die Versuche bestätigen. Allerdings tritt bei Einwirkung der Legierungen mit 33,5 und 33,3 % Cu, die dicht an der Grenze von 34 % Cu liegen, die Fällung der aufgezählten Metalle aus ihren Lösungen nur langsam ein, sie ist aber eine deutliche, während die Legierungen mit mehr als 34 % Cu auch nach längerer Zeit diese Metalle nicht fällen. Dagegen fällen die Legierungen mit weniger als 64 % Cu aus einer $CuSO_4$-Lösung Cu, weil sie elektrochemisch ein wenig unedler als Cu sind. Da Cu Bi fällt, so fällen auch die α-Mischkristalle und erst recht die anderen Mischkristallreihen Bi. Schließlich sind die Zn-Cu-Legierungen gegenüber der Einwirkung von oxydierenden Agentien nicht resistent, da weder Cu noch Zn es sind. Aber in der Geschwindigkeit des Angriffs durch lufthaltige Säuren macht sich ein recht erheblicher Unterschied geltend. Die Legierungen mit weniger als 34 % Cu werden viel schneller angegriffen als die mit mehr als 34 % Cu. Diese Grenze der Geschwindigkeit des Angriffs entspricht der im galvanischen Verhalten.



Figur 3.

Fig. 3 gibt die Spannungs-Konzentrationslinie im Zusammenhange mit dem Feingefüge der Pb-Pd-Legierungen wieder. Von 0 bis 0,33 Mol Pd enthalten diese Legierungen Bleikristalle und

weisen dementsprechend die Spannung des Pb auf. Mit dem Verschwinden der Pb-Kristalle bei 0,33 Mol Pd wächst die Spannung der Legierungen auf die des Pd gegen Pb. Die vier Kristallarten singulärer Zusammensetzung: Pb_2 Pd, Pb Pd, X, Pb Pd_2, sowie die kurze Mischkristallreihe von 0,75 bis 0,78 Mol Pd und die von 0,87 bis 1,0 Pd zeigen alle innerhalb der Fehlergrenzen die Spannung des Pd.

An beiden Beispielen ist zu sehen, daß, wenn man aus den Spannungs-Konzentrationslinien der Legierungen Schlüsse auf das Feingefüge der betreffenden Legierungsreihen ziehen wollte, man in sehr irrige Annahmen verfallen würde. Dieses Verfahren ist zur Zeit auch nicht mehr am Platze, da wir auf Grund der Zustandsdiagramme binärer Legierungen ihr Feingefüge gut kennen. Die Feststellung der Spannungs-Konzentrationslinien hat zur Zeit eine ganz andere Bedeutung, dieselbe soll die Untersuchung der chemischen Reaktionsfähigkeit der Legierungen stützen und ergänzen.

Will man die Affinität zweier Metalle zu einander in einer Verbindung beider messen, so muß man die hierzu notwendigen Spannungsmessungen nicht bei gewöhnlicher Temperatur ausführen, sondern bei höheren Temperaturen, bei denen der Platzwechsel beider Atomarten ein hinreichend lebhafter geworden ist.

54

